

892

COMPOSITION AND

trans

mono(meth) acrylate or polyalkylene glycol monoaryl ether  
mono(meth)acrylate  
polymer, a polyalkylene glycol monoalkyl monovinyl ether polymer and  
the like  
and which undergoes the reversible change between hydrophilicity and  
hydrophobicity on the border of a certain temperature and leads to  
gelation by  
application of heat, is compounded with 20 to 99.9 wt.% (as a resin  
content) of  
an aqueous dispersion of a self-emulsifiable polyurethane resin.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-17034  
(P2000-17034A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 18/06		C 0 8 G 18/06	4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/28	C F F 1 0 1	C 0 8 J 9/28	C F F 4 J 0 0 2 1 0 1 4 J 0 3 4
C 0 8 L 29/00 31/00		C 0 8 L 29/00 31/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-199742

(22) 出願日 平成10年6月29日 (1998. 6. 29)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 小林 良夫

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 村橋 智至

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性樹脂分散体組成物および多孔性シート材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 とくに人工皮革および合成皮革等に好適な、  
通気性に優れた多孔性シート材料を与える水性樹脂樹脂  
組成物を提供する。

【解決手段】 自己乳化型ポリウレタン樹脂 (A) の水  
性分散体と、特定組成の重合体からなる群から選ばれる  
一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化  
して加熱によりゲル化に至るビニル重合体 (B) とから  
なることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 自己乳化型ポリウレタン樹脂(A)の水性分散体と、下記(B1)～(B7)からなる群から選ばれる一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化して加熱によりゲル化に至るビニル重合体(B)とからなることを特徴とする水性樹脂分散体組成物。

(B1): 環状アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物のビニルカルボン酸エステル(b)からなる重合体、

(B2): N-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドからなる重合体、

(B3): ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノ(メタ)アクリレートまたはポリアルキレングリコールモノアリールエーテルモノ(メタ)アクリレートからなる重合体、

(B4): ポリアルキレングリコールモノアルキルモノビニルエーテルからなる重合体、

(B5): ポリアルキレングリコールモノフェニルモノビニルエーテルからなる重合体、

(B6): ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノ(ビニルフェニル)エーテルからなる重合体、

(B7): 酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体。

【請求項2】 (A)がアニオン性親水性基を有する自己乳化型ポリウレタン樹脂である請求項2記載の組成物。

【請求項3】 請求項1～3いずれか記載の組成物を繊維質基体中含浸し、該組成物中の(B)の転移温度以上かつ(A)の熱軟化点以下の温度で加熱することを特徴とする多孔性シート材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乾式法によって柔軟で通気性に優れた多孔性シート材料を与える水性樹脂分散体組成物およびそれを用いた多孔性シート材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、天然皮革代用品等としてポリウレタン樹脂から多孔性シート材料を製造する方法は多数知られており、ポリウレタン樹脂の有機溶媒(たとえばジメチルホルムアミド等)溶液を繊維質基体中含浸させ、ポリウレタン樹脂に対し非溶媒で、かつ有機溶媒と相溶性のある凝固液(通常は水)中で凝固させ、次いで水洗、乾燥させることにより、多孔性シートを形成させる湿式法がある。湿式法による多孔性シートは、独特の風合いを与えるため、特に人工皮革分野において常用されている。しかしながら、この湿式法は、生産機および周辺付帯設備に加え、公害防止の見地から水中に溶出する有機溶媒の回収装置の設置が不可欠であり、これらの理由から巨額の設備投資が必要である。近年、有機溶媒を

使用しない、ポリウレタン樹脂エマルジョンの人工皮革分野への応用が検討されており、例えば、ポリウレタン樹脂エマルジョンに起泡剤および増粘剤を加え、機械的に発泡させて得た発泡液を基体にコーティングし、乾燥させる方法;あるいは、界面活性剤を用いて水性乳化したポリウレタンエマルジョンに感熱凝固剤を添加した感熱凝固性ポリウレタンエマルジョン組成液を繊維質基体中含浸させて加熱して凝固させ、乾燥して多孔性シート材料を得る方法(特開昭56-79780号公報)などの乾式法が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者のものでは、泡の安定性を保つために一定の増粘が必要であり、従って加工方法がコーティング法に限定される結果、基体への適度な含浸が行われない。また、後者のものは、加熱による凝固の発現が緩慢なことから凝固温度と乾燥速度のバランスがとりにくく、安定かつ均一な多孔性シート材料を得るのが困難であるため、未だ工業的製造方法としては確立していない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機溶媒を使用せず、かつ水系の乾式法によって、柔軟で通気性に優れた均一な多孔性シート材料を与える水性樹脂分散体組成物およびそれを用いた多孔性シート材料の製造方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、自己乳化型ポリウレタン樹脂(A)の水性分散体と、下記(B1)～(B7)からなる群から選ばれる一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化して加熱によりゲル化に至るビニル重合体(B)とからなることを特徴とする水性樹脂分散体組成物;

(B1): 環状アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物のビニルカルボン酸エステル(b)からなる重合体、

(B2): N-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドからなる重合体、

(B3): ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノ(メタ)アクリレートまたはポリアルキレングリコールモノアリールエーテルモノ(メタ)アクリレートからなる重合体、

(B4): ポリアルキレングリコールモノアルキルモノビニルエーテルからなる重合体、

(B5): ポリアルキレングリコールモノフェニルモノビニルエーテルからなる重合体、

(B6): ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノ(ビニルフェニル)エーテルからなる重合体、

(B7): 酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体。

並びに、該組成物を基体中含浸し、該組成物中の(B)の転移温度以上かつ(A)の熱軟化点以下の温度で加熱

することを特徴とする多孔性シート材料の製造方法である。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、自己乳化型ポリウレタン樹脂(A)の水性分散体としては、たとえば、分子内に親水性基〔アニオン性基(例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基など、またはこれらのアミン類および/またはアルカリ金属塩など)、カチオン性基(例えば、3級アミノ基の酸類による中和物または4級化剤による4級化物など)、非イオン性基(例

えば、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシエチレンプロピレン鎖など)など]を含有させて水性分散体としたものが用いられる。これらのうち好ましいのはアニオン性親水基を有する自己乳化型ポリウレタン樹脂の水性分散体である。

【0007】上記自己乳化型ポリウレタン樹脂(A)としては、たとえば、有機ポリイソシアネート(a1)、数平均分子量が500~5,000の高分子ポリオール(a2)、分子量が500未満の低分子活性水素化合物(a3)および親水性基含有活性水素化合物(a4)および必要により反応停止剤(a5)から誘導されるものが挙げられる。

【0008】上記有機ポリイソシアネート(a1)としては、例えば、炭素数(NCO基の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ジイソシアネート〔2,4-もしくは2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-もしくは2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、1,5-ナフチレンジイソシアネートなど〕；炭素数2~18の脂肪族ジイソシアネート〔テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど〕；炭素数4~15の脂環族ジイソシアネート〔イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート(水添TDI)、2,5-もしくは2,6-ノルボルナジイソシアネートなど〕；炭素数8~15の芳香脂肪族ジイソシアネート〔キシリレンジイソシアネート(XDI)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)など〕；これらの有機ジイソシアネートの変性体(例えばイソシアヌレート基、ビュレット基、カーボジイミド基などを有する変性体)；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはTDI、MDI、HDI、IPDI、水添MDI、XDIおよびTMxDIである。

【0009】上記数平均分子量が500~5,000の高分子ポリオール(a2)としては、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオールおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、低分子量ポリオール〔たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ビスフェノール類(ビスフェノールAなど)、グリセリン、トリメチロールプロパンなど〕を出発物質として、アルキレンオキシド〔炭素数2~4のアルキレンオキシド、たとえばエチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、1,2-,1,3-もしくは2,3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなど〕を付加重合または付加共重合(ブロックおよび/またはランダム)させて得られるものが挙げられる。ポリエーテルポリオールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンオキシドプロピレン(ブロックまたはランダム)グリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)、ポリオキシテトラメチレンオキシエチレン(ブロックまたはランダム)グリコールおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールの出発物質として例示した低分子量ポリオールの1種以上と、ジカルボン酸〔脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)〕の1種以上とを反応させて得られる縮合ポリエステルポリオール〔ポリエチレンアジベートポリオール、ポリブチレンアジベートポリオール、ポリエチレンブチレンアジベートポリオールなど〕；ラクトン( $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンなど)の開環重合により得られるポリラクトンポリオール(ポリカプロラクトンジオールもしくはトリオール、ポリバレロラクトンジオールもしくはトリオールなど)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリカーボネートジオールとしては、ポリブチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0010】上記分子量500未満の低分子活性水素化合物(a3)としては、例えば前記ポリエーテルポリオールの出発物質として例示した低分子量ポリオール、これらのアルキレンオキシド(EOおよび/またはPO)付加物(分子量500未満)、水、脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)、脂環族ジアミン(イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなど)、芳香族ジアミン(4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)、芳香脂環族ジアミン(キシリレンジアミンなど)、ヒドラジンもしくはその誘導体(二塩基酸ジヒドラジド、たとえばアジピン酸ジヒドラジドなど)およびこれらの2種以上の混合

物が挙げられる。

【0011】上記親水性基含有活性水素化合物(a4)としては分子内に親水性基(またはアニオンもしくはカチオン形成性基)と活性水素含有基とを有する化合物が挙げられ、具体例としては、例えば、アニオン性化合物(親水性基としてカルボキシル基を有する化合物(乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸など)、スルホン酸基を有する化合物[アミノエチルスルホン酸、3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)プロパンスルホン酸など]、リン酸基を有する化合物[ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェートなど]、これらのアミン類(トリエチルアミン、モルホリンなど)および/またはアルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウムなど)などによる中和物);カチオン性化合物(N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミンなどの酸類(酢酸など)による中和物または4級化剤(ジメチル硫酸など)による4級化物など)、非イオン性化合物[重合度が5~20またはそれ以上の、ポリエチレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール(オキシエチレン単位の含有量60重量%以上)など]などが挙げられる。該非イオン性化合物は上記アニオン性化合物またはカチオン性化合物と併用してもよい。これらのうち、アニオン性化合物およびカチオン性化合物が好ましく、アニオン性化合物が特に好ましい。該(a4)の含有量は、親水性基がアニオン性基またはカチオン性基の場合は(A)中の親水性基( $\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{PO}^-$ または $\text{N}^+$ )の量が通常0.3~10重量%、好ましくは0.5~5重量%となる量であり、親水性基が非イオン性基の場合は(A)中の親水性基(ポリオキシエチレン鎖)の量が通常0.5~30重量%、好ましくは1~15重量%となる量である。

【0012】上記反応停止剤(a5)としては、たとえば炭素数1~8の脂肪族1価アルコール(メタノール、エタノール、ブタノールなど)、モノアミン類[モノもしくはジアルキル( $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ )アミン、たとえばジエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、オクチルアミンなど];アルカノール( $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ )アミン、たとえばモノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンなど]などが挙げられる。

【0013】自己乳化型ポリウレタン樹脂(A)の水性分散体の製法としては、例えば、分子内に活性水素基を含まない有機溶剤[ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテートなど)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、炭化水素類(n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、テトラリン、トルエン、キシレンなど)、塩化炭化水素類(ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレンな

ど)、アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、N-メチルピロリドンなど]の存在下または非存在下で、前記(a1)と、(a2)、(a3)のうちの低分子ポリオールおよび(a4)とを、イソシアネート基と活性水素含有基(カルボキシル基を除く)との当量比(イソシアネート基/活性水素基)が通常1.01~3、このましくは1.1~2の範囲で、ワンショット法または多段法により、通常20℃~150℃、好ましくは60℃~110℃で2~10時間反応させて、遊離イソシアネート(NCO)基含量が通常0.5~6重量%のウレタンプレポリマーとし、次いで該プレポリマーを塩基[(a4)がアニオン性化合物の場合]または酸もしくは4級化剤[(a4)がカチオン性化合物の場合]で親水化(中和または4級化)するか、あるいは親水化しながら、通常10℃~60℃、好ましくは20℃~40℃で、水または前記(a3)のうちのポリアミン[脂肪族ポリアミン(エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど)、脂環族ポリアミン(イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなど)、芳香族ポリアミン(4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)、芳香脂肪族ポリアミン(キシリレンジアミンなど)、ヒドラジンもしくはその誘導体など]から選ばれる少なくとも1種の鎖伸長剤および必要により前記反応停止剤(a5)を含む水溶液と混合して水性分散体となし、NCO基がなくなるまで伸長反応させ、必要により有機溶剤を留去する方法が例示できる。また、予め親水性基を有するポリウレタン樹脂を形成させた後に、これを水中に分散させてもよい。

【0014】上記反応に際しては、反応を促進させるため、必要により通常のウレタン反応において使用される触媒[アミン触媒(トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなど)、錫系触媒(ジブチル錫ジラウリレート、ジオクチル錫ジラウリレート、オクチル酸錫など)、チタン系触媒(テトラブチルチタネートなど)など]を使用してもよい。触媒の使用量はポリウレタン樹脂に対して通常0.1重量%以下である。

【0015】本発明において、該(A)の水性分散体とともに必要により、自己乳化型アクリル系樹脂(A1)および/または自己乳化型スチレン/ジエン系樹脂(A2)の水性分散体を併用することができる。併用する場合の該(A1)および/または(A2)の量は、(A)と(A1)および/または(A2)の合計重量に対して通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

【0016】上記自己乳化型アクリル系樹脂(A1)としては疎水性のアクリル系モノマーを主構成成分とする(共)重合体が挙げらる。該疎水性のアクリル系モノマーとしては、例えば、(シクロ)アルキル( $\text{C}_1\sim$

C<sub>20</sub>) (メタ) アクリレート [たとえばメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレートなど]; 芳香環含有 (メタ) アクリレート [たとえばベンジル (メタ) アクリレートなど]; ポリアルキレン (C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>) グリコール (重合度2~20またはそれ以上) モノ (メタ) アクリレート [たとえばポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (メタ) アクリレートなど]; エポキシ基含有 (メタ) アクリレート [たとえばグリシジル (メタ) アクリレートなど]; シアノ基含有 (メタ) アクリレート [たとえば2-シアノエチル (メタ) アクリレートなど]; 多官能 (メタ) アクリレート [たとえばエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (重合度2~20) ジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレートなど] およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】該疎水性のアクリル系モノマーとともに必要によりその他の疎水性モノマーを併用することができる。該その他の疎水性モノマーとしては、たとえば、スチレン類 (たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレンなど); ビニルエステル類 (たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、オクチル酸ビニルなど); ビニルエーテル類 (たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなど); ニトリル基含有モノマー [たとえば (メタ) アクリロニトリルなど]; (メタ) アクリルアミド誘導体 [たとえばN-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブチル (メタ) アクリルアミドなど]; ポリオルガノシロキサン (重合度2~50またはそれ以上) 含有モノマー (たとえばメタクロイルオキシポリジメチルシロキサンなど); オレフィン類 (たとえばエチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテンなど); ジエン系モノマー (たとえばブタジエン、イソプレン、クロロプレン、シクロペンタジエンなど); ハロゲン含有モノマー (たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデンなど); 複素環含有モノマー [たとえばN-ビニルカルバゾールなど]; 多官能モノマー (たとえばジビニルベンゼン、ジビニルフタレートなど) およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。併用する場合の上記疎水性のアクリル系モノマーの重量割合は、モノマー全量に基づいて通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。

【0018】自己乳化性を付与するための親水性基の導入方法としては、親水性基 (または親水基形成性基) を

有するラジカル重合性モノマーを前記アクリル系モノマーからなるモノマーと共重合する方法が挙げられる。該親水性基 (または親水基形成性基) を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、アニオン性モノマー [たとえば (メタ) アクリル酸、3-スルホプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルオキシポリオキシアルキレン (C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>) 硫酸エステル、スチレンスルホン酸、(無水) マレイン酸、フマル酸、(無水) イタコン酸、ビニル安息香酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、アルキル (C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>) アリルスルホコハク酸など、およびこれらの塩基 (水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ、アンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類) による (部分) 中和塩など]; カチオン性モノマー [たとえばN, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、p-アミノスチレン、ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジンなど、およびこれらの酸 (塩酸、ギ酸、酢酸、リン酸など) による中和物もしくは四級化剤 (アルキルハライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸など) による四級化物など]; 両性モノマー [アミンイミド系モノマー、たとえば1, 1, 1-トリメチルアミン (メタ) アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-エチルアミン (メタ) アクリルイミドなど]; 非イオン性モノマー [2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (重合度2~20またはそれ以上) モノ (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドンなど] などが挙げられる。これらのうち好ましいものはアニオン性モノマーおよびこれと非イオン性モノマーの併用である。該親水性基 (または親水基形成性基) を有するラジカル重合性モノマーの使用量は、親水性基がイオン性基場合は (A1) 中の親水性基 (COO<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sup>-</sup>またはN<sup>+</sup>) の含有量が通常0.3~10重量%、好ましくは0.5~5重量%となる量であり、親水性基が非イオン性基の場合は (A1) 中の親水性基 (ポリオキシエチレン鎖、水酸基、CONH<sub>2</sub>など) の含有量が通常0.5~20重量%、好ましくは1~15重量%となる量である。

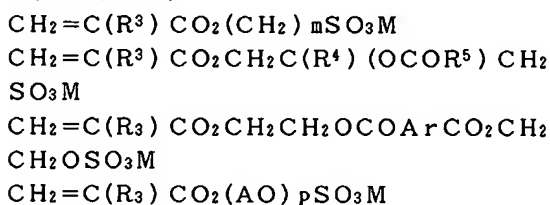
【0019】自己乳化型アクリル系樹脂 (A1) の水性分散体の製法としては、例えば、前記疎水性のアクリル系モノマーおよび必要によりその他の疎水性モノマーと前記親水性基 (または親水基形成性基) を有するラジカル重合性モノマーとを、ラジカル重合開始剤の存在下で有機溶剤 [たとえば前記ケトン類、エステル類、エーテル類、芳香族炭化水素、アルコール類 (メタノール、

エタノール、イソプロパノールなど) およびこれらの2種以上の混合溶剤など] 中で共重合し、必要により中和もしくは4級化等により親水性基を形成させ、水を加えて乳化後に溶剤を除去する方法; ②前記疎水性のアクリル系モノマーおよび必要によりその他のモノマーを、分子内にラジカル重合性基を有する乳化剤または水溶性ポリマーおよびラジカル重合開始剤の存在下で乳化重合する方法(この場合は前記親水性基を有するモノマーは必ずしも使用しなくてもよい) が例示できる。

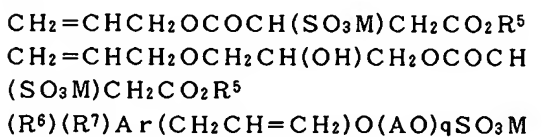
【0020】上記ラジカル重合開始剤としては、たとえば、有機系重合開始剤[パーオキシド類(たとえばベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ト-ブチルハイドロパーオキシド、ト-アミルハイドロパーオキシド、ト-ブチルパーベンゾエート、ト-ブチルパーオキシアセテート等)、アゾ化合物類(たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリクアシッド)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド) 等]; 無機系重合開始剤[たとえば過硫酸塩(過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等)、過炭酸塩(過炭酸ナトリウム等)、過酸化水素等] 等が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせて用いられる。重合開始剤の使用量は、ラジカル重合性モノマー全量に対して通常0.01~5重量%である。

【0021】上記ラジカル重合性基を有する乳化剤(反応性乳化剤)としては、たとえば、下記(1)~(10)のものが例示できる。

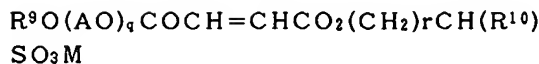
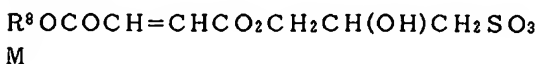
(1) アニオン系(メタ) アクリル酸エステル類、次式で示されるもの等:



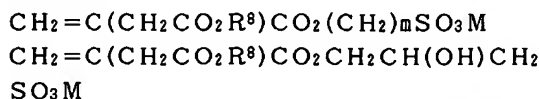
(2) アニオン系アリル化合物類、次式で示されるもの等:



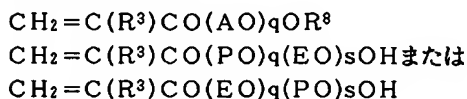
(3) アニオン系マレイン酸エステル類、次式で示されるもの等:



(4) アニオン系イタコン酸エステル類、次式で示されるもの等:



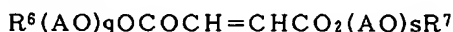
(5) 非イオン系(メタ) アクリル酸エステル類、次式で示されるもの等:



(6) 非イオン系アリル化合物類、次式で示されるもの等:



(7) 非イオン系マレイン酸エステル類、次式で示されるもの等:

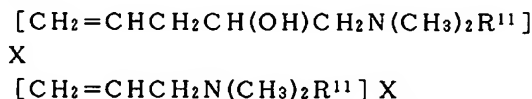


(8) 非イオン系イタコン酸エステル類、次式で示されるもの等:



(9) カチオン系(メタ) アクリル酸エステル類、次式で示されるもの等:

(10) カチオン系アリル化合物類、次式で示されるもの等:



上記(1)~(10)における式中、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^5$ は炭素数7~21のアルキル基またはアルケニル基、 $\text{R}^6$ は炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $\text{R}^7$ は水素原子または炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $\text{R}^8$ は炭素数5~21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ は炭素数1~21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $\text{R}^{11}$ は炭素数4~21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $\text{Ar}$ は芳香族環または脂肪族環、 $\text{AO}$ は炭素数2~4のオキシアルキレン基、 $\text{P}$ はオキシプロピレン基、 $\text{EO}$ はオキシエチレン基、 $\text{M}$ はアルカリ金属、アンモニウムイオンまたはアミニウムイオン、 $\text{X}$ はハロゲン原子を表し、 $m$ は1~4の整数、 $p$ は2~30の整数、 $q$ および $s$ は2~200の整数、 $r$ は0~3の整数を表す。これらは1種または2種以上を併用することができる。該反応性乳化剤の使用量は、該乳化剤とモノマーの合計重量に対して通常0.1~20重量%である。

【0022】上記水溶性ポリマーとしては、たとえば、アニオン性水溶性ポリマー[たとえば(メタ)アクリル



酸、(メタ)アクリルスルホン酸、(メタ)アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステル、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、アルキルアリルスルホコハク酸などを50重量%以上含有するビニルポリマーの塩基(水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ、アンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類)による(部分)中和塩など];カチオン性水溶性ポリマー[たとえばN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、p-アミノスチレン、ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジンなどを50重量%以上含有するビニルポリマーの酸(塩酸、ギ酸、酢酸、リン酸など)または四級化剤(アルキルハライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸など)による(部分)カチオン化合物など]などが挙げられる。該水溶性ポリマーの使用量は、水溶性ポリマーとモノマーの合計重量に対して通常0.1~20重量%である。

【0023】上記ラジカル重合反応において(A1)の分子量を調整する目的で必要により公知の連鎖移動剤を使用できる。該連鎖移動剤としては、たとえばメルカプタン類(ドデシルメルカプタンなど)、ジベンテン、四塩化炭素およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。該連鎖移動剤の使用量はモノマー全量に対して通常5重量%以下である。

【0024】自己乳化型スチレン/ジエン系樹脂(A2)としてはスチレン類とジエン系モノマーを主構成成分とする(共)重合体が挙げられる。スチレン類およびジエン系モノマーとしては前記に例示したものが挙げられ、好ましいのはスチレンとブタジエンの組み合わせである。該(A2)において、該スチレン類およびジエン系モノマーと共に必要により前記(A1)の構成モノマーとして例示した疎水性のアクリル系モノマーおよびその他の疎水性モノマー(スチレン類およびジエン系モノマーを除く)から選ばれる1種以上を併用してもよい。該(A2)におけるスチレン類とジエン系モノマーの重量割合は通常(20~80):(80~20)、好ましくは(30~70):(70~30)であり、モノマー全量中のスチレン類およびジエン系モノマーの合計の含有量は通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。該(A2)に自己乳化性を付与するための親水性基の導入方法ならびに水性分散体の製造方法としては、前記(A1)の場合と同様の方法が用いられる。

【0025】自己乳化型ポリウレタン樹脂(A)からなる水性分散体の樹脂[(A)および必要により(A1)および/または(A2)]濃度は通常1~60重量%、

好ましくは5~50重量%である。該(A)からなる樹脂のガラス転移温度は通常-100℃~50℃であり、軟化点は通常40℃~250℃である。ガラス転移点は、樹脂の示差走査熱量測定により求められる。また、軟化点は、ASTM1525のピカット軟化点測定法によって求められる。

【0026】本発明で用いられるビニル重合体(B)としては、その水溶液または水懸濁液を一定温度まで加熱するとシャープにゲル化に至り、この作用が可逆的であるものが好ましい。該ビニル重合体(B)は、アニオン形成性基を有するもの、カチオン形成性基を有するものまたはノニオン性のもののいずれかであってもよい。

(A)からなる自己乳化型水性樹脂分散体がアニオン性である場合は、該(B)としてカチオン形成性基を有するものを使用すると、ゲル化時にゲルがより強固になり好ましく、カチオン性である場合は、(B)としてアニオン形成性基を有するものを使用するとゲル化時にゲルがより強固になり好ましい。

【0027】該(B)は、環状アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物のビニルカルボン酸エステル(b)からなる重合体(B1)、N-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドからなる重合体(B2)、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノ(メタ)アクリレートまたはポリアルキレングリコールモノアリールエーテルモノ(メタ)アクリレートからなる重合体(B3)、ポリエチレングリコールモノアルキルモノビニルエーテルからなる重合体(B4)、ポリアルキレングリコールモノフェニルモノビニルエーテルからなる重合体(B5)およびポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノ(ビニルフェニル)エーテルからなる重合体(B6)、酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体(B7)からなる群から選ばれるが、これらのうち、含浸層表面への水性分散体中の自己乳化型ポリウレタン樹脂(A)のマイグレーション(偏在化)を抑制する効果が高い点で、カチオン形成性基を有するもの[重合体(B1)、ならびに、カチオン形成性の化合物を共重合した、(B2)、(B3)、(B4)、(B5)および(B6)]が好ましく、重合体(B1)がよりシャープな感温ゲル化性を与えるという点で特に好ましい。

【0028】重合体(B1)を構成するビニルカルボン酸エステル(b)における環状アミンとしては、アルキレンオキシドが付加するための活性水素を有する環状アミンであれば特に制限はなく、環の内外にアミン性窒素を有していればよい。活性水素基は、アミノ基から由来してもよいし、また水酸基、カルボキシル基など、アルキレンオキシドが付加し得る基であればいずれから由来していてもよい。

【0029】このような環状アミンとしては、例えば、非芳香族性ヘテロサイクリックアミン[アジリジン環を

有するもの(アジリジン、2-メチルアジリジン、2-エチルアジリジンなど)、ピロリジン類(ピロリジン、2-メチルピロリジン、2-エチルピロリジン、2-ピロリドン、スクシンイミド、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシイミドなど)、ピペリジン類(ピペリジン、2-メチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-メチル-4-ピロリジノピペリジン、エチルピコリコネートなど)、ピペラジン類(1-メチルピペラジン、1-メチル-3-エチルピペラジンなど)、モルフォリン類(モルフォリン、2-メチルモルフォリン、3, 5-ジメチルモルフォリン、チオモルフォリンなど)、ピロリン類(3-ピロリン、2, 5-ジメチル-3-ピロリン、2-フェニル-2-ピロリンなど)、ピラゾリン類(ピラゾリンなど)、イミダゾール類(2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなど)、ピラゾール類(ピラゾール、ピラゾールカルボン酸など)、ピリドン類( $\alpha$ -ピリドン、 $\gamma$ -ピリドンなど)、および $\epsilon$ -カプロラクタム、ピリダジノン、ピリダリン、ピリドインなど; 芳香族ヘテロサイクリックアミン[2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシ-3, 5-ジターシャリブチルピリジン、2-カルボキシルピリジン、4-ピリジルカルビノール、2-ヒドロキシピリミジン、ピロール、2-フェニルピロールなど]; 芳香族アミン[アニリン、3-メチルアニリン、N-メチルアニリン、N-イソプロピルアニリンなど]などが挙げられる。

【0030】これらの環状アミンのうち好ましいのは、非芳香族性ヘテロサイクリックアミンである。なかでも好ましいのは、ピペリジン類及びモルフォリン類であり、最も好ましいのは、モルフォリン類である。

【0031】(b)における総炭素数5以上の非環状アミンは、アルキレンオキシドが付加するための活性水素を有する総炭素数5以上の非環状アミンであれば特に制限はなく、例えば、総炭素数5以上の脂肪族非環状1級アミン(ジメチルプロピルアミン、2-エチルブチルアミン、ペンチルアミン、2, 2-ジメチルブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソデシルアミン、ラウリルアミンなど); 総炭素数5以上の脂肪族非環状2級アミン[メチルブチルアミン、メチルイソブチルアミン、メチルターシャリブチルアミン、メチルペンチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチル(2-エチルヘキシル)アミン、メチルオクチルアミン、メチルノニルアミン、メチルイソデシルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルイソブチルアミン、エチルターシャリブチルアミン、エチルペンチルアミン、エチルヘキシルアミン、エチル(2-エチルヘキシル)アミン、エチルオクチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミ

ン、プロピルブチルアミン、プロピルイソブチルアミン、プロピルターシャリブチルアミン、プロピルペンチルアミン、プロピルヘキシルアミン、プロピル(2-エチルヘキシル)アミン、プロピルオクチルアミン、イソプロピルブチルアミン、イソプロピルイソブチルアミン、イソプロピルターシャリブチルアミン、イソプロピルペンチルアミン、イソプロピルヘキシルアミン、イソプロピル(2-エチルヘキシル)アミン、イソプロピルオクチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジターシャリブチルアミン、ブチルペンチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなど]などが挙げられる。

【0032】上記非環状アミンのうち好ましいのは、総炭素数5~8の脂肪族非環状1級アミンである。

【0033】アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド、及びこの両者の組合せである。

【0034】該ビニルカルボン酸エステル(b)におけるアルキレンオキシドの付加モル数は、通常1~50モル、好ましくは1~5モルである。

【0035】該(b)は、前記環状アミンまたは総炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物とビニルカルボン酸とを反応させることによって得られる。このビニルカルボン酸は、ビニル基とカルボキシル基が直結している必要はなく、例えば、(メタ)アクリル酸、(イソ)クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸などのラジカル重合性不飽和脂肪族カルボン酸; ビニル安息香酸および2-カルボキシ-4-イソプロペニル-3-ピロリジン酢酸などのラジカル重合性芳香族カルボン酸; ならびにこれらのエステル形成性誘導体(メチルエステル、酸無水物あるいは酸ハロゲン化物)が挙げられる。

【0036】これらのうち、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、ビニル安息香酸、およびこれらのエステル形成性誘導体が好ましく、(メタ)アクリル酸およびそのエステル形成性誘導体が特に好ましい。

【0037】重合体(B1)は、ビニルカルボン酸エステル(b)の重合体でも、(b)と他のビニル系モノマー(c)との共重合体でもよいが、(b)を構成単位として50重量%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは70重量%以上含有することである。

【0038】他のビニル系モノマー(c)としては、(c-1)親水性のもの[(b)を除く]または(c-2)親油性のものいずれでもよい。

【0039】該(c-1)としては、ノニオン性の化合物[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリ

ロイルオキシポリグリセロール、ビニルアルコール、アリルアルコール、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルイミダゾール、N-メチロール-ε-カプロラクタム、N-メチロールマレイミド、N-ビニルスクシンイミド、p-アミノスチレン、N-ビニルカルバゾール、2-ビニルピリジン、2-シアノエチル(メタ)アクリレート等];アニオン形成性の化合物[(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、アルキルアリルスルホコハク酸、(メタ)アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステル等の酸およびこれらの塩];カチオン形成性の化合物[N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ビニルアニリン及びこれらの酸塩];アミンイミド基を有する化合物[1, 1, 1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1, 1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド等]が挙げられる。

【0040】また、該(c-2)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート誘導体、N, N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド等のN-アルキル(メタ)アクリルアミド誘導体、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、1-メチルスチレン、酢酸ビニル、ブタジエン、イソブレン、塩化ビニル、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0041】重合体(B1)は、例えば、特開平6-9848号公報に記載の方法によって得られる。

【0042】重合体(B2)としては、N-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドモノマーの(共)重合体および該モノマーと前記の他のビニルモノマー(c)との共重合体が挙げられる。

【0043】重合体(B2)を構成するN-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドモノマーの具体例としては、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)ア

クリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-シクロプロピル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、N-(メタ)アクリロイルピロリジン、N-(メタ)アクリロイルヘキサヒドロアゼン、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(2, 2-ジメトキシエチル)-N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-1-メトキシメチルプロピル(メタ)アクリルアミド、N-(1, 3-ジオキソラン-2-イル)-N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-8-アクリロイル-1, 4-ジオキサ-8-アザ-スビロ[4, 5]デカン、N-メトキシエチル-N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-(エトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(プロポキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(ブトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(ペンチルオキシメチル)(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

【0044】重合体(B2)は、前記N-アルキル、N-アルキレンまたはアルコキシアルキル(メタ)アクリルアミドモノマーの(共)重合体または前記ビニル系モノマー(c)との共重合体である。該(B2)は、例えば特開平1-14276号公報に記載の方法によって得られる。

【0045】重合体(B3)としては、ポリアルキレングリコールモノアルキルもしくはモノフェニルエーテルモノ(メタ)アクリレート1種以上の(共)重合体およびコモノマーとの共重合体が挙げられる。コモノマーとしては、前記ビニル系モノマー(c)と同一のものが使用できる。ポリアルキレングリコールモノアルキルもしくはモノフェニルエーテルモノ(メタ)アクリレートとしては、1価アルコールのエチレンオキシド付加物の(メタ)アクリル酸エステル[ポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテルモノ(メタ)アクリレート等]; 1価アルコールのプロピレンオキシド/エチレンオキシドランダムまたはブロック付加物の(メタ)アクリル酸エステル[(ポリ)オキシプロピレンポリオキシエチレングリコ

ールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、  
(ポリ)オキシプロピレンポリオキシエチレン(ポリ)  
オキシプロピレングリコールモノメチルエーテルモノ  
(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(ポリ)オ  
キシプロピレンポリオキシエチレングリコールモノメチ  
ルエーテルモノ(メタ)アクリレート等]等が挙げられ  
る。前記ポリアルキレングリコールモノアルキルもしくは  
モノフェニルエーテルモノ(メタ)アクリレート中の  
ポリオキシアルキレンの重合度は通常2〜50である。

【0046】該重合体(B3)は、例えば特公平6-2  
3375号公報に記載の方法によって得られる。

【0047】重合体(B4)を構成するポリアルキレン  
グリコールモノアルキルモノビニルエーテルとしては、  
1価アルコールのエチレンオキシド付加物と塩化ビニル  
とから得られるビニルエーテル(ポリエチレングリコ  
ールモノエチルモノビニルエーテル、ポリエチレングリ  
コールモノプロピルモノビニルエーテル、ポリエチレング  
リコールモノブチルモノビニルエーテル等)；1価アル  
コールのプロピレンオキシド/エチレンオキシドランダ  
ムまたはブロック付加物と塩化ビニルとから得られるビ  
ニルエーテル[(ポリ)オキシプロピレンポリオキシエ  
チレングリコールモノメチルモノビニルエーテル、(ポ  
リ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレンポリオキ  
シエチレングリコールモノメチルモノビニルエーテル  
等]が挙げられる。重合体(B5)を構成するポリアル  
キレングリコールモノフェニルモノビニルエーテルとし  
ては、フェノール類のエチレンオキシド付加物と塩化ビ  
ニルとから得られるビニルエーテル(ポリエチレングリ  
コールモノフェニルモノビニルエーテル等)が挙げられ  
る。前記ポリアルキレングリコールモノアルキルまたは  
モノフェニルモノビニルエーテル中のポリオキシアルキ  
レンの重合度は通常2〜50である。

【0048】重合体(B4)または(B5)としては、  
これらのモノビニルエーテル1種以上の(共)重合体お  
よびコモノマーとの共重合体が挙げられる。コモノマー  
としては、前記ビニル系モノマー(c)と同一のものが  
使用できる。

【0049】重合体(B4)または(B5)は、例え  
ば、ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス：パート  
A：ポリマーケミストリー、30巻2407頁(199  
2年)に記載の方法によって得られる。

【0050】重合体(B6)を構成するポリエチレング  
リコールモノアルキルモノ(ビニルフェニル)エーテル  
としては、1価アルコールのエチレンオキシド2〜50  
モル付加物とビニルフェニルプロミドから得られるもの  
[ポリエチレングリコールモノメチルモノ(ビニルフェ  
ニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノエチルモ  
ノ(ビニルフェニル)エーテル、ポリエチレングリコ  
ールモノプロピルモノ(ビニルフェニル)エーテル、ポリ  
エチレングリコールモノブチルモノ(ビニルフェニル)

エーテル、ポリエチレングリコールモノシクロヘキシル  
モノ(ビニルフェニル)エーテル、ポリエチレングリコ  
ールモノフェニルモノ(ビニルフェニル)エーテル等]  
が挙げられる。重合体(B6)としては、これらのモノ  
(ビニルフェニル)エーテル1種以上の(共)重合体お  
よびコモノマーとの共重合体が挙げられる。コモノマー  
としては、前記ビニル系モノマー(c)と同一のものが  
使用できる。該重合体(B6)は、例えば特公平6-2  
3375号公報に記載の方法と同様の方法で得られる。

【0051】重合体(B7)を構成するポバール(酢酸  
ビニル-ビニルアルコール共重合体)としては、酢酸ビ  
ニルの単独重合体または酢酸ビニルとコモノマーとの共  
重合体の部分ケン化物が挙げられる。コモノマーとして  
は、前記ビニル系モノマー(c)と同一のものが使用で  
きる。ケン化度は45〜90モル%が好ましい。該重合  
体(B7)は、例えば特公平6-23375号公報に記載の  
方法と同様の方法で得られる。

【0052】ビニル重合体(B)の重量平均分子量は、  
通常1,000〜5,000,000、好ましくは1  
0,000〜2,000,000、特に好ましくは10  
0,000〜1,000,000である。

【0053】ビニル重合体(B)は、一定の温度を境界  
にして親水性と疎水性が可逆的に変化するが、この親水  
性と疎水性が変化する温度(転移温度)は、通常15〜  
100℃、好ましくは40〜80℃である。なお、転移  
温度は、(B)の1%水溶液を徐々に加温してゆき、そ  
の水溶液が白濁またはゲル化し始める温度を測定するこ  
とによって求められる。

【0054】本発明の水性樹脂分散体組成物において、  
(A)からなる水性分散体中の樹脂分と(B)の重量割  
合は、通常(20〜99.99)：(0.01〜8  
0)、好ましくは(70〜99.99)：(0.01〜  
30)、さらに好ましくは(80〜99.5)：(0.  
05〜20)である。(B)の比率が0.01未満で  
は、得られる多孔性シート材料の通気性が不十分とな  
り、80を越えると強度が低下する。

【0055】本発明の水性樹脂分散体組成物は、(A)  
からなる水性分散体とビニル重合体(B)単独あるいは  
該(B)を必要により水で希釈したものとを、(B)の  
転移温度よりも低い温度で、通常の混合装置(楕型攪拌  
翼等)で混合することによって得られる。該組成物の固  
形分濃度は任意に設定し得るが、通常2〜60重量%、  
好ましくは5〜50重量%である。

【0056】本発明の水性樹脂分散体組成物には、必要  
に応じて架橋剤、補助配合剤などを任意に含有させるこ  
とができる。該架橋剤としては、水溶性または水分散性  
のポリエポキシ化合物、アミノプラスト、ポリイソシア  
ネート化合物、ポリアジリジン化合物などが挙げられ  
る。また、該補助配合剤としては、例えば、着色剤(染  
料、顔料など)、無機充填剤(微粉末シリカ、各種クレ

一、カオリン、炭酸カルシウムなど）、有機充填剤（微粉末セルロース、ポリウレタンパウダーなど）、増粘剤（ポリアクリル酸など）、安定剤（紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐候安定剤など）、消泡剤（シリコン系など）などが挙げられる。

【0057】本発明の組成物を用いて多孔性シート材料を製造する方法としては、該組成物またはそれからなる配合液（固形分濃度2～50重量%、好ましくは5～40重量%）を繊維質基体（不織布、織布、絹布、起毛布など）に1～1,000g/m<sup>2</sup>のウェット含浸量（目付量）で均一含浸せしめ、（B）の転移温度以上かつ（A）および必要により（A1）および／または（A2）からなる樹脂の熱軟化点以下の温度で加熱しながら乾燥する方法が例示できる。

【0058】本発明の組成物は乳化剤を実質的に含まず、（B）の転移温度以上に加熱することによって瞬時にゲル化するため、樹脂エマルジョン粒子が固定されたまま皮膜を形成する。このため、本発明の組成物から得られるシート材料は、水の蒸発に伴う微細な孔を多数有し、通気性に優れた多孔性シート材料を形成する。さらに、加熱によりゲル化する作用によって、乾燥時に樹脂が含浸層表面へマイグレーション（偏在化）することなく均一に付着するため、風合いの柔らかい多孔性シート材料を与える。このため本発明の組成物は含浸法による多孔性シート材料の製造にとくに好適に用いることができる。該多孔性シート材料は、たとえば靴、履物、靴、衣料、家具、自動車シートなどの各種用途に用いられる人工皮革または合成皮革として有用である。

【0059】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0060】製造例1（自己乳化型ポリウレタン樹脂分散液の製造）

温度計および攪拌機を付けた加圧重合器に、ポリカプロラクトンジオール（分子量2,000）26.9部、1,4-ブタンジオール3.8部、ジメチロールプロピオン酸20.9部、トリレンジイソシアネート86.9部およびアセトン381部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で7時間反応させて遊離イソシアネート基（NCO）含有量1.83%のNCO基末端ウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。得られたアセトン溶液を30℃に冷却してトリエチルアミン18.9部を加えた。つぎに水600部を加え、減圧下40～50℃でアセトンを留去し固形分40%、粘度150mPa・s/25℃のポリウレタン樹脂分散液（A-1）を得た。

【0061】製造例2（自己乳化型ポリウレタン樹脂分散液の製造）

温度計および攪拌機を付けた加圧重合器に、ポリオキシテトラメチレングリコール（分子量2,000）26.9部、1,4-ブタンジオール3.8部、ジメチロールプロピオン酸20.9部、トリレンジイソシアネート86.9部およびアセトン381部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で7時間反応してNCO含有量1.83%のNCO基末端ウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。得られたアセトン溶液を30℃に冷却してトリエチルアミン18.9部を加えた。つぎに水600部を加え、減圧下40～50℃でアセトンを留去し固形分40%、粘度180mPa・s/25℃のポリウレタン樹脂分散液（A-2）を得た。

【0062】比較製造例1（乳化剤乳化型ポリウレタン樹脂分散液の製造）

温度計および攪拌機を付けた密閉反応容器に、ポリオキシテトラメチレングリコール（分子量2,000）28.7部、1,4-ブタンジオール5.4部およびトリレンジイソシアネート67.3部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で5時間反応してNCO含有量4.26%のNCO基末端ウレタンプレポリマーを得た。該ウレタンプレポリマーを500ml乳化槽に100部採り15℃まで冷却したのち、ノニルフェノールエチレンオキシド20mol付加物を11部均一に混合し、ついで水167部を加え、固形分40%、粘度54mPa・s/25℃の比較のためのポリウレタン樹脂分散液（A-3）を得た。

【0063】製造例3（ビニル重合体の製造）

2-モルホリノエチルメタクレート（モルホリンのエチレンオキシド1mol付加物とメタクリル酸とのエステル）100部と、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.1部とをアンブルに加え、凍結脱気後密閉し、50℃で8時間重合させて、ビニル重合体（B-1）を得た。この（B-1）の転移温度は38℃であった。

【0064】製造例4（ビニル重合体の製造）

2-（2-モルホリノエトキシ）エチルメタクレート（モルホリンのエチレンオキシド2mol付加物とメタクリル酸とのエステル）100部と、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.1部とをアンブルに加え、凍結脱気後密閉し、60℃で8時間重合させて、ビニル重合体（B-2）を得た。この（B-2）の転移温度は50℃であった。

【0065】製造例5（ビニル重合体の製造）

3,5-ジメチルモルホリンエチレンオキシド4mol付加物のメタクリル酸エステル85部と、ヒドロキシエチルメタクリレート15部と、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.1部とをアンブルに加え、凍結脱気後密閉し、50℃で8時間重合させて、ビニル重合体（B-3）を得た。このビニル重合体（B-3）の転移温度は80℃であった。

21

22

【0066】実施例1〜5および比較例1、2

\*重合体を用いて表1に示す配合液をそれぞれ調製した。

製造例1、2および比較製造例1で製造した各ポリウレ

【0067】

タン樹脂分散液および製造例3〜5で製造した各ビニル\*

【表1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
水性樹脂	A-1	100部	100部	-	-	100部	-
分散液	A-2	-	-	100部	100部	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	100部
ビニル重	B-1	1.2部	-	-	1.2部	-	1.2部
合体	B-2	-	1.2部	-	-	-	-
	B-3	-	-	1.2部	-	-	-
水		173部	173部	173部	173部	167部	173部
組成物の固形分		15%	15%	15%	15%	15%	15%

【0068】各配合液をポリエステル繊維からなる不織布に含浸し、500g/m<sup>2</sup>の目付量となるようにニッ

ブロールで絞液し、直ちに100℃に加熱し、60分間

【0069】

乾燥させて樹脂含浸シートを得た。得られたシートにつ

【表2】

いて樹脂目付量、シート断面（樹脂含浸状態、多孔 ※

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
樹脂目付量	(g/m <sup>2</sup> )	72	73	71	75	73	72
樹脂含浸状態		均一	均一	均一	均一	不均一	均一
多孔性		微細孔	微細孔	微細孔	微細孔	無孔	一部 無孔化
通気性 (秒)		5	5	5	6	30	15
柔軟性		柔軟	柔軟	柔軟	柔軟	硬い	柔軟

通気性：ガーレのデンソメーターを使用して、JIS P8117の方法に準じて、50mlの空気が通過するに要する時間（秒）を測定した。

【0070】

【発明の効果】本発明の水性樹脂分散体組成物は有機溶剤を含有せず、加熱によりシャープにゲル化し、製造工★

40★程が簡便な水系の含浸乾式法によって優れた通気性および柔軟性を有する多孔性シート材料を与える。上記効果を奏することから本発明の組成物を用いて得られる多孔性シート材料は、人工皮革および合成皮革（たとえば靴、履物、鞆、衣料、家具、自動車シートなど）として極めて有用である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup> )	識別記号	F I	ターム(参考)
	C O 8 L 33/00 75/04	C O 8 L 33/00 75/04	
F ターム(参考)	4F074 AA45 AA46 AA50 AA78E AA98 CB42 CC04Y CC10X CC29Y CC32Y DA10 DA17 DA59 4J002 BE04X BF02X BG04Y BG05Y BG07X BG07Y BG12X BH02X BJ00X CD19Y CK03W CK04W CK05W FD020 FD090 FD140 FD310 FD330 GC00 HA07 4J034 CA02 CA04 CA05 CA13 CA14 CA15 CA16 CA17 CA19 CA22 CB01 CB03 CB04 CB05 CB07 CB08 CC03 CC07 CC08 CC12 CC23 CC26 CC29 CC33 CC37 CC45 CC52 CC61 CC62 CC65 CC67 CD04 CD07 CD09 CD18 CE01 CE03 DA01 DB03 DB07 DF02 DF11 DF12 DF16 DF20 DF22 DG03 DG04 DG05 DG06 DG08 DG10 DG12 DG14 DG16 HA01 HA07 HB06 HB08 HB12 HC03 HC09 HC12 HC13 HC17 HC22 HC35 HC46 HC52 HC53 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA01 JA02 JA14 KA01 KB02 KC16 KC17 KD02 KD12 KE02 MA22 QC03 QC05 QC08 RA03		

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The aqueous pitch powder body composition object characterized by a hydrophilic property and hydrophobicity consisting of a vinyl polymerization object (B) which changes reversibly and results in gelation with heating bordering on the fixed temperature chosen from the group which serves as an aqueous dispersing element of self-emulsification mold polyurethane resin (A) from following (B1) - (B7).

: The polymer which consists of vinyl carboxylate (b) of the alkylene oxide addition product of an annular amine or a with a carbon numbers of five or more un-annular amine, (B1)



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] With dry process, this invention is flexible and relates to the manufacture approach of the porous sheet material using the aqueous pitch powder body composition object and it which give the porous sheet material which is excellent in permeability.

[0002]

[Description of the Prior Art] There is a wet method in which a porous sheet is made to form by being a non-solvent, and making it solidify in an organic solvent and coagulation liquid (usually water) with compatibility, and subsequently making it for many methods of manufacturing a porous sheet material to be learned from polyurethane resin as a natural leather substitute etc., to carry out impregnation of the organic solvent solutions (for example, dimethylformamide etc.) of polyurethane resin to a fiber base, and rinse and dry to polyurethane resin conventionally. The porous sheet by the wet method is regularly used especially in the artificial leather field, in order to give peculiar aesthetic property. However, this wet method has indispensable installation of the recovery system of the organic solvent which is underwater eluted from the standpoint of prevention of pollution in addition to a production machine and circumference equipment, and needs a large amount of plant-and-equipment investment from these reasons. The application to the artificial leather field of the polyurethane resin emulsion which does not use an organic solvent is considered in recent years. For example, approach; which coats a base with the foam liquid which added the frothing agent and the thickener to the polyurethane resin emulsion, was made to foam mechanically, and was obtained, and is dried Or carry out impregnation of the sensible-heat freezing characteristic polyurethane emulsion presentation liquid which added the sensible-heat coagulant to the polyurethane emulsion which carried out aqueous emulsification using the surfactant to a fiber base, and it is made to heat and solidify. Dry process, such as an approach (JP,56-79780,A) of drying and obtaining a porous sheet material, is proposed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the former thing, in order to maintain the stability of a bubble, fixed thickening is required, therefore as a result of limiting the processing approach to a coating method, moderate impregnation to a base is not performed. Moreover, since the manifestation of the coagulation by heating is slow, balance of coagulation temperature and a rate of drying cannot take the latter thing easily, and since it is difficult to obtain stability and a uniform porous sheet material, it has not yet been established as the industrial manufacture approach.

[0004]

[Means for Solving the Problem] They did not use an organic solvent, and with the dry process of a drainage system, this invention persons were flexible, and as a result of considering wholeheartedly the manufacture approach of the porous sheet material using the aqueous pitch powder body composition object and it which give the uniform porous sheet material which is excellent in permeability, they reached this invention.

[0005] That is, this invention is an aqueous pitch powder body composition object characterized by a

hydrophilic property and hydrophobicity consisting of a vinyl polymerization object (B) which changes reversibly and results in gelation with heating bordering on the fixed temperature chosen from the group which serves as an aqueosity dispersing element of self-emulsification mold polyurethane resin (A) from following (B1) - (B7).;

: The polymer which consists of vinyl carboxylate (b) of the alkylene oxide addition product of an annular amine or a with a carbon numbers of five or more un-annular amine, (B1) (B-2) The polymer which consists of :N-alkyl, N-alkylene, or N-alkoxy methyl (meta) acrylamide, : The polymer which consists of polyalkylene-glycol-monoalkyl-ether monochrome (meta) acrylate or polyalkylene glycol mono-ARIRUETERUMONO (meta) acrylate, (B3) (B4) : The polymer which consists of polyalkylene glycol MONOARUKIRUMONO vinyl ether, (B5) -- the polymer which consists of :polyalkylene glycol MONOFENIRUMONO vinyl ether, the polymer which consists of the (B6):polyalkylene-glycol-monoalkyl-ether monochrome (vinyl phenyl) ether, and a : (B7) vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer. It is the manufacture approach of the porous sheet material characterized by sinking into a base and heating this constituent in a list at the temperature below more than the transition temperature of (B) in this constituent, and the heat softening temperature of (A).

[0006]

[Embodiment of the Invention] In this invention as an aqueosity dispersing element of self-emulsification mold polyurethane resin (A) for example, intramolecular -- a hydrophilic radical [anionic radical (for example, a carboxyl group --) These amines or alkali-metal salts, such as a sulfonic group and a phosphoric-acid radical etc., What was made to contain], such as cationic radicals (for example, the neutralization object by the acids of the 3rd class amino group or the 4th class ghost by the 4th class-ized agent etc.) and nonionic radicals (for example, a polyoxyethylene chain, a polyoxyethylene-propylene chain, etc.), and was made into the aqueosity dispersing element is used. The aqueosity dispersing element of the self-emulsification mold polyurethane resin which has an anionic hydrophilic group is [ among these ] desirable.

[0007] As the above-mentioned self-emulsification mold polyurethane resin (A), that to which the organic poly isocyanate (a1) and number average molecular weight are guided by the macromolecule polyol (a2) of 500-5,000, and molecular weight is guided from a reaction halt agent (a5) according to less than 500 low-molecular active hydrogen compound (a3), a hydrophilic radical content active hydrogen compound (a4), and the need is mentioned, for example.

[0008] As the above-mentioned organic poly isocyanate (a1) For example, aromatic series diisocyanate [2 of carbon numbers (NCO set is the same as that of the following which removes carbon) 6-20, 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate (TDI), -, or 4 and 4' 2, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), ], such as 4 and 4'-JIISOSHIANATOBI phenyl, 1, and 5-naphthylene diisocyanate; The aliphatic series diisocyanate [tetramethylene di-isocyanate of carbon numbers 2-18, Hexamethylene di-isocyanate (HDI), dodeca methylene di-isocyanate, 1,6,11-undecane-tri-iso-isocyanate, 2 and 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, ], such as lysine diisocyanate; The alicycle group diisocyanate [isophorone diisocyanate of carbon numbers 4-15 (IPDI), 4 and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (hydrogenation MDI), A cyclohexane -1, 4-diisocyanate, methyl cyclohexylene diisocyanate (hydrogenation TDI), ], such as 2 and 5- or 2, and 6-norbornane diisocyanate; The aroma aliphatic series diisocyanate [xylylene diisocyanate of carbon numbers 8-15 (XDI), ], such as alpha, alpha, alpha', and alpha'-tetramethyl xylylene diisocyanate (TMXDI); denaturation object [ of these organic diisocyanate ] (for example, denaturation object which has isocyanurate radical, buret radical, carbodiimide radical, etc.);, and two or more sorts of such mixture are mentioned. Things desirable [ among these ] are TDI, MDI, HDI, IPDI, Hydrogenation MDI and XDI, and TMXDI.

[0009] As macromolecule polyol (a2) of 500-5,000, polyether polyol, polyester polyol, polycarbonate diol, polybutadiene diol, hydrogenation polybutadiene diols, and two or more sorts of such mixture are mentioned for the above-mentioned number average molecular weight, for example. As polyether polyol, low-molecular-weight polyol [ , for example, ethylene glycol, ], such as propylene glycol, 1,4-butanediol, bisphenols (bisphenol A etc.), a glycerol, and trimethylol propane, is used as starting material. The alkylene oxide of the alkylene oxide [carbon numbers 2-4, for example, ethylene oxide,

(EO) Addition polymerization or the thing which is made to carry out addition copolymerization (a block and/or random), and is obtained is mentioned in propylene oxide (PO), 1, 2-, 1, 3- or 2, 3-butylene oxide, a tetrahydro furan, etc. As an example of polyether polyol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polyoxyethylene oxypropylene (block or random) glycol, polyoxy tetramethylene glycol (PTMG), polyoxy tetramethylen oxyethylene (block or random) glycols, and two or more sorts of such mixture are mentioned. One or more sorts of the low-molecular-weight polyol illustrated as starting material of said polyether polyol as polyester polyol, for example, Dicarboxylic acid [aliphatic series dicarboxylic acid (a succinic acid, an adipic acid, sebacic acid, etc.), The condensation polyester polyol [polyethylene horse mackerel peat polyol which one or more sorts of], such as aromatic series dicarboxylic acid (a terephthalic acid, isophthalic acid, etc.), are made to react, and is obtained, ]; lactone (epsilon-caprolactone --), such as polybutylene horse mackerel peat polyol and polyethylene butylene AJIPETO polyol The poly lactone polyols (the poly caprolactone diol or triol, the poly valerolactone diol, or triol) obtained by ring opening polymerization, such as gamma-valerolactone, and two or more sorts of such mixture are mentioned. As polycarbonate diol, polybutylene carbonate diol, polyhexamethylene carbonate diol, etc. are mentioned.

[0010] As a with an above-mentioned molecular weight of less than 500 low-molecular active hydrogen compound (a3) For example, the low-molecular-weight polyol illustrated as starting material of said polyether polyol, These alkylene oxide (EO and/or PO) addition products (less than 500 molecular weight), Water, aliphatic series diamine (ethylenediamine, hexamethylenediamine, etc.), Alicycle group diamine (isophorone diamine, 4, and 4'-diaminohexylmethane etc.), Aromatic series diamines (4 and 4'-diamino diphenylmethane etc.), aroma alicycle group diamines (xylylene diamine etc.), a hydrazine or its derivatives, such as dibasic-acid dihydrazide, for example, adipic-acid dihydrazide etc., and two or more sorts of such mixture are mentioned.

[0011] As the above-mentioned hydrophilic radical content active hydrogen compound (a4), the compound which has a hydrophilic radical (or an anion or a cation plasticity radical) and an active hydrogen content radical is mentioned to intramolecular. the compound (a lactic acid --) which has a carboxyl group as an anionic compound {hydrophilic radical as an example, for example The compound [aminoethylsulfonic acid which has a sulfonic group, such as dimethylol propionic acid and dimethylol butanoic acid, ], such as 3-(2, 3-dihydroxy propoxy) propane sulfonic acid, The compound which has a phosphoric-acid radical [BISU (2-hydroxyethyl) phosphate] etc., Neutralization object} by these amines (triethylamine, morpholine, etc.), alkali-metal hydroxides (sodium hydroxide etc.), etc.; Cationic compound {N-methyldiethanolamine, }, such as a neutralization object by acids (acetic acid etc.), such as N,N-dimethylethanolamine, or the 4th class ghost by the 4th class-sized agents (dimethyl sulfate etc.), A nonionic compound [degree of polymerization is mentioned for], such as a polyethylene glycol beyond 5-20, or it, and polyethylene propylene glycol (60 % of the weight or more of contents of an oxyethylene unit), etc. This nonionic compound may be used together with the above-mentioned anionic compound or a cationic compound. An anionic compound and a cationic compound are desirable, and especially an anionic compound is [ among these ] desirable. When a hydrophilic radical is an anionic radical or a cationic radical, the amount of the hydrophilic radical in (A) ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^-$ , or  $\text{N}^+$ ) is usually an amount which becomes 0.5 - 5 % of the weight preferably 0.3 to 10% of the weight, and the content of \*\* (a4) is an amount from which the amount of the hydrophilic radical in (A) (polyoxyethylene chain) usually becomes 1 - 15 % of the weight preferably 0.5 to 30% of the weight, when a hydrophilic radical is a nonionic radical.

[0012] As the above-mentioned reaction halt agent (a5), the aliphatic series monohydric alcohol (a methanol, ethanol, butanol, etc.) of carbon numbers 1-8 and monoamines [; alkanol (C2-C4) amines, for example, monoethanolamine, such as Monod or a dialkyl (C1-C8) amine, for example, diethylamine, a butylamine, dibutyl amine, and an octyl amine, monoisopropanolamine, diethanolamine, diisopropanolamine], etc. are mentioned, for example.

[0013] As a process of the aquosity dispersing element of self-emulsification mold polyurethane resin (A) for example, the organic solvent [ketones (an acetone --) which do not contain an active hydrogen radical in intramolecular ester (ethyl acetate --), such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl

ketone ether (dioxane --), such as butyl acetate and ethylcellosolve acetate hydrocarbons (n-hexane and n-heptane --), such as a tetrahydro furan chlorinated hydrocarbons (a dichloroethane --), such as a cyclohexane, a tetralin, toluene, and a xylene Under existence of], such as amides (dimethylformamide, dimethylacetamide, etc.), such as trichloroethane, a trichloroethylene, and perchloroethylene, and N-methyl pyrrolidone, or nonexistence the above (a1) and the low-molecular polyol of (a2) and (a3) -- and (a4) The range of the equivalent ratio (an isocyanate radical / active hydrogen radical) of an isocyanate radical and an active hydrogen content radical (except for a carboxyl group) of 1.01-3, and this better \*\* is usually 1.1-2. 20 degrees C - 150 degrees C are made to usually react at 60 degrees C - 110 degrees C preferably by the one-shot process or the multistage method for 2 to 10 hours. It considers as the urethane prepolymer whose isolation isocyanate (NCO) radical content is usually 0.5 - 6 % of the weight. Subsequently, when base [(a4) is an anionic compound and], an acid, or 4th class-ized agent [(a4) is a cationic compound, while hydrophilization (neutralization or class[ the / 4th ]-izing) of this prepolymer is carried out by] or it carries out hydrophilization usually, 10 degrees C - 60 degrees C -- desirable -- 20 degrees C - 40 degrees C -- it is -- water or the polyamine [aliphatic series polyamine (ethylenediamine --) of the above (a3) alicycle group polyamine (isophorone diamine --), such as a hexamethylenediamine and diethylenetriamine Aromatic series polyamine, such as 4 and 4'-diaminohexylmethane (4 and 4'-diamino diphenylmethane etc.), It mixes with the water solution which contains said reaction halt agent (a5) according to at least one sort of the chain expanding agents and need which are chosen from], such as aroma aliphatic series polyamine (xylylene diamine etc.), a hydrazine, or its derivative. An aquosity dispersing element and nothing, An expanding reaction is carried out until a NCO radical is lost, and the approach of distilling off an organic solvent as occasion demands can be illustrated. Moreover, after making the polyurethane resin which has a hydrophilic radical beforehand form, this may be distributed underwater.

[0014] In order to promote a reaction on the occasion of the above-mentioned reaction, the catalyst [amine catalysts (triethylamine, N-ethyl morpholine, triethylenediamine, etc.), tin system catalysts (a dibutyl tin JIRAURI rate, a dioctyl tin JIRAURI rate, tin octylate, etc.), titanium system catalysts (tetrabutyl titanate etc.), etc.] used by the need in the usual urethane reaction may be used. The amount of the catalyst used is usually 0.1 or less % of the weight to polyurethane resin.

[0015] In this invention, the aquosity dispersing element of self-emulsification mold acrylic resin (A1), and/or self-emulsification mold styrene / diene system resin (A2) can be used together as occasion demands with the aquosity dispersing element of \*\* (A). \*\* in the case of using together (A1) -- and/or (A2), an amount -- (A) -- and/or (A1) (A2), it is usually 30 or less % of the weight preferably 50 or less % of the weight to sum total weight.

[0016] The polymer which makes a hydrophobic acrylic monomer the main constituent as the above-mentioned self-emulsification mold acrylic resin (A1) (\*\*) mentions, and it is \*\*\*\*. As this hydrophobic acrylic monomer, for example Alkyl (cyclo) (C1-C20) (meta) acrylate [, for example, methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Dodecyl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, Cyclohexyl ], such as acrylate; Ring content (Meta) Acrylate [for example, benzyl (meta) acrylate] etc.; Polyalkylene (C3-C10) glycol (polymerization-degree 2-20 or more than it) monochrome (meta) acrylate [, for example, polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, (Meta) A polytetramethylene ether glycol ], such as acrylate; Epoxy group content (Meta) Acrylate [glycidyl (meta) acrylate etc.; [ for example, ]] cyano group content (meta) acrylate [for example, 2-cyano ethyl (meta) acrylate] etc.; Polyfunctional (meta) acrylate [, for example, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, (Meta) ] and two or more sorts of such mixture, such as butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, hexamethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polypropylene-glycol (degrees of polymerization 2-20) di(meth)acrylate, and GURISERINTORI (meta) acrylate, are mentioned.

[0017] Other hydrophobic monomers can be used together as occasion demands with this hydrophobic acrylic monomer. as the hydrophobic monomer of this and others -- for example, styrene (for example, styrene --) ; vinyl ester (for example, vinyl acetate --), such as alpha methyl styrene, vinyltoluene, and p-chloro styrene; vinyl ether (for example, the methyl vinyl ether --), such as propionic-acid vinyl and

octylic acid vinyl ; nitrile group content monomers, such as ethyl vinyl ether and isobutyl vinyl ether [for example, (meta), acrylonitrile] etc.; (meta) Acrylamide derivative [, for example, N-butoxy methyl (meta) acrylamide, ]; polyorganosiloxane (degrees-of-polymerization 2-50 or more than it) content monomer; (for example, METAKURO yloxy poly dimethylsiloxane etc.), such as N-butyl (meta) acrylamide, -- olefins (for example, ethylene --) ; diene system monomers (for example, a butadiene --), such as a propylene, an isobutylene, and 1-butene ; halogens content monomer (for example, a vinyl chloride --), such as an isoprene, a chloroprene, and a cyclopentadiene ; heterocycle content monomers, such as a vinylidene chloride and fluoridation vinylidene [for example, N-vinylcarbazole] etc.; polyfunctional monomer (for example, a divinylbenzene, divinyl phthalate, etc.) and two or more sorts of such mixture are mentioned. The weight rate of the hydrophobic above-mentioned acrylic monomer in the case of using together is usually 70 % of the weight or more preferably 50% of the weight or more based on the monomer whole quantity.

[0018] The approach of copolymerizing the radical polymerization nature monomer which has a hydrophilic radical (or hydrophilic-group plasticity radical) as the introductory approach of the hydrophilic radical for giving self-emulsifiability with the monomer which consists of said acrylic monomer is mentioned. As a radical polymerization nature monomer which has this hydrophilic radical (or hydrophilic-group plasticity radical) For example, anionic monomer [, for example, (meta), an acrylic acid, 3-sulfopropyl (meta) acrylate, A (meth)acryloyloxy polyoxyalkylene (C2-C4) sulfate, A styrene sulfonic acid, a maleic acid (anhydrous), a fumaric acid, an itaconic acid (anhydrous), A vinyl benzoic acid, a vinyl sulfonic acid, an allyl compound sulfonic acid, an alkyl (C2-C10) allyl compound sulfo succinic acid, etc., and these bases (alkali, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, --) Ammonia, diethylamine, triethylamine, diethanolamine, ], such as a neutralization salt by amines (part), such as triethanolamine; Cationic monomer [, for example, N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-diethylamino propyl (meta) acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, p-amino styrene, a vinyl imidazole, 2-vinylpyridine, etc., and the neutralization object by these acids (a hydrochloric acid, a formic acid, an acetic acid, phosphoric acid, etc.) or the fourth class-ized agent (alkyl halide --) ], such as the fourth class ghost by the dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, etc.; A both-sexes monomer [amine imide system monomer, For example, ], such as 1, 1, and 1-trimethylamine (meta) acrylic imide, 1, and 1-dimethyl-1-ethylamine (meta) acrylic imide; Nonionic monomer [2-hydroxyethyl (meta) acrylate, ], such as 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol (polymerization-degree 2-20 or more than it) monochrome (meta) acrylate, acrylamide (meta), and N-vinyl pyrrolidone, etc. is mentioned. A thing desirable [ among these ] is concomitant use of an anionic monomer, and a this and a nonionic monomer. The amount of the radical polymerization nature monomer used which has this hydrophilic radical (or hydrophilic-group plasticity radical) a hydrophilic radical -- an ionicity radical case -- an inner (A1) hydrophilic radical (COO- and SO3-) The content of PO- or N+ is an amount which usually turns into 0.5 to 5 weight preferably 0.3 to 10% of the weight.

When a hydrophilic radical is a nonionic radical, the content of inner (A1) hydrophilic radicals (a polyoxyethylene chain, a hydroxyl group, CONH2, etc.) is an amount which usually becomes 1 - 15 % of the weight preferably 0.5 to 20% of the weight.

[0019] As a process of the aquosity dispersing element of self-emulsification mold acrylic resin (A1) For example, the radical polymerization nature monomer which has other hydrophobic monomers and said hydrophilic radicals (or hydrophilic-group plasticity radical) according to the acrylic monomer and need for the \*\* aforementioned hydrophobicity Under existence of a radical polymerization initiator, organic solvent [, for example, said ketones, and ester ether, aromatic hydrocarbon, and alcohols (a methanol and ethanol --) It copolymerizes in], such as these two or more sorts of partially aromatic solvents, such as isopropanol. According to the acrylic monomer and need for the approach,\*\* aforementioned hydrophobicity of making a hydrophilic radical forming by neutralization or the 4th class-ization, adding water, and removing a solvent after emulsification as occasion demands, other monomers The approach (in this case, it is not necessary to necessarily use the monomer which has said hydrophilic radical) of carrying out an emulsion polymerization to intramolecular under existence of the

emulsifier or the water-soluble polymer, and radical polymerization initiator which have a radical polymerization nature machine can be illustrated.

[0020] as the above-mentioned radical polymerization initiator -- for example, organic system polymerization initiator [peroxide (for example, benzoyl peroxide --) Lauryl peroxide, cumene hydro peroxide, t-butyl hydro peroxide,

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**TECHNICAL FIELD**

---

[Field of the Invention] With dry process, this invention is flexible and relates to the manufacture approach of the porous sheet material using the aquosity pitch powder body composition object and it which give the porous sheet material which is excellent in permeability.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**PRIOR ART**

---

[Description of the Prior Art] There is a wet method in which a porous sheet is made to form by being a non-solvent, and making it solidify in an organic solvent and coagulation liquid (usually water) with compatibility, and subsequently making it for many methods of manufacturing a porous sheet material to be learned from polyurethane resin as a natural leather substitute etc., to carry out impregnation of the organic solvent solutions (for example, dimethylformamide etc.) of polyurethane resin to a fiber base, and rinse and dry to polyurethane resin conventionally. The porous sheet by the wet method is regularly used especially in the artificial leather field, in order to give peculiar aesthetic property. However, this wet method has indispensable installation of the recovery system of the organic solvent which is underwater eluted from the standpoint of prevention of pollution in addition to a production machine and circumference equipment, and needs a large amount of plant-and-equipment investment from these reasons. The application to the artificial leather field of the polyurethane resin emulsion which does not use an organic solvent is considered in recent years. For example, approach; which coats a base with the foam liquid which added the frothing agent and the thickener to the polyurethane resin emulsion, was made to foam mechanically, and was obtained, and is dried Or carry out impregnation of the sensible-heat freezing characteristic polyurethane emulsion presentation liquid which added the sensible-heat coagulant to the polyurethane emulsion which carried out aquosity emulsification using the surfactant to a fiber base, and it is made to heat and solidify. Dry process, such as an approach (JP,56-79780,A) of drying and obtaining a porous sheet material, is proposed.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**EFFECT OF THE INVENTION**

---

[Effect of the Invention] The aqueous pitch powder body composition object of this invention does not contain an organic solvent, but gels it to Sharp with heating, and the porous sheet material which has the permeability and flexibility which it excelled with the impregnation dry process of a drainage system with a simple production process is given. The porous sheet material obtained using the constituent of this invention since the above-mentioned effectiveness is done so is very useful as artificial leather and synthetic leather (for example, shoes, footwear, a bag, garments, furniture, an automobile sheet, etc.).

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**TECHNICAL PROBLEM**

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the former thing, in order to maintain the stability of a bubble, fixed thickening is required, therefore as a result of limiting the processing approach to a coating method, moderate impregnation to a base is not performed. Moreover, since the manifestation of the coagulation by heating is slow, balance of coagulation temperature and a rate of drying cannot take the latter thing easily, and since it is difficult to obtain stability and a uniform porous sheet material, it has not yet been established as the industrial manufacture approach.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## MEANS

[Means for Solving the Problem] They did not use an organic solvent, and with the dry process of a drainage system, this invention persons were flexible, and as a result of considering wholeheartedly the manufacture approach of the porous sheet material using the aqueous pitch powder body composition object and it which give the uniform porous sheet material which is excellent in permeability, they reached this invention.

[0005] That is, this invention is an aqueous pitch powder body composition object characterized by a hydrophilic property and hydrophobicity consisting of a vinyl polymerization object (B) which changes reversibly and results in gelation with heating bordering on the fixed temperature chosen from the group which serves as an aqueous dispersing element of self-emulsification mold polyurethane resin (A) from following (B1) - (B7).;

: The polymer which consists of vinyl carboxylate (b) of the alkylene oxide addition product of an annular amine or a with a carbon numbers of five or more un-annular amine, (B1) (B-2) The polymer which consists of :N-alkyl, N-alkylene, or N-alkoxy methyl (meta) acrylamide, : The polymer which consists of polyalkylene-glycol-monoalkyl-ether monochrome (meta) acrylate or polyalkylene glycol mono-ARIRUETERUMONO (meta) acrylate, (B3) (B4) : The polymer which consists of polyalkylene glycol MONOARUKIRUMONO vinyl ether, (B5) -- the polymer which consists of :polyalkylene glycol MONOFENIRUMONO vinyl ether, the polymer which consists of the (B6):polyalkylene-glycol-monoalkyl-ether monochrome (vinyl phenyl) ether, and a : (B7) vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer. It is the manufacture approach of the porous sheet material characterized by sinking into a base and heating this constituent in a list at the temperature below more than the transition temperature of (B) in this constituent, and the heat softening temperature of (A).

[0006]

[Embodiment of the Invention] In this invention as an aqueous dispersing element of self-emulsification mold polyurethane resin (A) for example, intramolecular -- a hydrophilic radical [anionic radical (for example, a carboxyl group --) These amines or alkali-metal salts, such as a sulfonic group and a phosphoric-acid radical etc., What was made to contain], such as cationic radicals (for example, the neutralization object by the acids of the 3rd class amino group or the 4th class ghost by the 4th class-ized agent etc.) and nonionic radicals (for example, a polyoxyethylene chain, a polyoxyethylene propylene chain, etc.), and was made into the aqueous dispersing element is used. The aqueous dispersing element of the self-emulsification mold polyurethane resin which has an anionic hydrophilic group is [ among these ] desirable.

[0007] As the above-mentioned self-emulsification mold polyurethane resin (A), that to which the organic poly isocyanate (a1) and number average molecular weight are guided by the macromolecule polyol (a2) of 500-5,000, and molecular weight is guided from a reaction halt agent (a5) according to less than 500 low-molecular active hydrogen compound (a3), a hydrophilic radical content active hydrogen compound (a4), and the need is mentioned, for example.

[0008] As the above-mentioned organic poly isocyanate (a1) For example, aromatic series diisocyanate [2 of carbon numbers (NCO set is the same as that of the following which removes carbon) 6-20, 4- or 2,

6-tolylene diisocyanate (TDI), -, or 4 and 4'2, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), ], such as 4 and 4'-JIISOSHIANATOBI phenyl, 1, and 5-naphthylene diisocyanate; The aliphatic series diisocyanate [tetramethylene di-isocyanate of carbon numbers 2-18, Hexamethylene di-isocyanate (HDI), dodeca methylene di-isocyanate, 1,6,11-undecane-tri-iso-isocyanate, 2 and 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, ], such as lysine diisocyanate; The alicycle group diisocyanate [isophorone diisocyanate of carbon numbers 4-15 (IPDI), 4 and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (hydrogenation MDI), A cyclohexane -1, 4-diisocyanate, methyl cyclohexylene diisocyanate (hydrogenation TDI), ], such as 2 and 5- or 2, and 6-norbornane diisocyanate; The aroma aliphatic series diisocyanate [xylylene diisocyanate of carbon numbers 8-15 (XDI), ], such as alpha, alpha, alpha', and alpha'-tetramethyl xylylene diisocyanate (TMXDI); denaturation object [ of these organic diisocyanate ] (for example, denaturation object which has isocyanurate radical, buret radical, carbodiimide radical, etc.);, and two or more sorts of such mixture are mentioned. Things desirable [ among these ] are TDI, MDI, HDI, IPDI, Hydrogenation MDI and XDI, and TMXDI.

[0009] As macromolecule polyol (a2) of 500-5,000, polyether polyol, polyester polyol, polycarbonate diol, polybutadiene diol, hydrogenation polybutadiene diols, and two or more sorts of such mixture are mentioned for the above-mentioned number average molecular weight, for example. As polyether polyol, low-molecular-weight polyol [ for example, ethylene glycol, ], such as propylene glycol, 1,4-butanediol, bisphenols (bisphenol A etc.), a glycerol, and trimethylol propane, is used as starting material. The alkylene oxide of the alkylene oxide [carbon numbers 2-4, for example, ethylene oxide, (EO) Addition polymerization or the thing which is made to carry out addition copolymerization (a block and/or random), and is obtained is mentioned in propylene oxide (PO), 1, 2, -, 1, 3- or 2, 3-butylene oxide, a tetrahydro furan, etc. As an example of polyether polyol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polyoxyethylene oxypropylene (block or random) glycol, polyoxy tetramethylene glycol (PTMG), polyoxy tetramethylen oxyethylene (block or random) glycols, and two or more sorts of such mixture are mentioned. One or more sorts of the low-molecular-weight polyol illustrated as starting material of said polyether polyol as polyester polyol, for example, Dicarboxylic acid [aliphatic series dicarboxylic acid (a succinic acid, an adipic acid, sebacic acid, etc.), The condensation polyester polyol [polyethylene horse mackerel peat polyol which one or more sorts of], such as aromatic series dicarboxylic acid (a terephthalic acid, isophthalic acid, etc.), are made to react, and is obtained, ]; lactone (epsilon-caprolactone --), such as polybutylene horse mackerel peat polyol and polyethylene butylene AJIPETO polyol The poly lactone polyols (the poly caprolactone diol or triol, the poly valerolactone diol, or triol) obtained by ring opening polymerization, such as gamma-valerolactone, and two or more sorts of such mixture are mentioned. As polycarbonate diol, polybutylene carbonate diol, polyhexamethylene carbonate diol, etc. are mentioned.

[0010] As a with an above-mentioned molecular weight of less than 500 low-molecular active hydrogen compound (a3) For example, the low-molecular-weight polyol illustrated as starting material of said polyether polyol, These alkylene oxide (EO and/or PO) addition products (less than 500 molecular weight), Water, aliphatic series diamine (ethylenediamine, hexamethylenediamine, etc.), Alicycle group diamine (isophorone diamine, 4, and 4'-diaminohexylmethane etc.), Aromatic series diamines (4 and 4'-diamino diphenylmethane etc.), aroma alicycle group diamines (xylylene diamine etc.), a hydrazine or its derivatives, such as dibasic-acid dihydrazide, for example, adipic-acid dihydrazide etc., and two or more sorts of such mixture are mentioned.

[0011] As the above-mentioned hydrophilic radical content active hydrogen compound (a4), the compound which has a hydrophilic radical (or an anion or a cation plasticity radical) and an active hydrogen content radical is mentioned to intramolecular. the compound (a lactic acid --) which has a carboxyl group as an anionic compound {hydrophilic radical as an example, for example The compound [aminoethylsulfonic acid which has a sulfonic group, such as dimethylol propionic acid and dimethylol butanoic acid, ], such as 3-(2, 3-dihydroxy propoxy) propane sulfonic acid, The compound which has a phosphoric-acid radical [BISU (2-hydroxyethyl) phosphate] etc., Neutralization object} by these amines (triethylamine, morpholine, etc.), alkali-metal hydroxides (sodium hydroxide etc.), etc.; Cationic compound {N-methyldiethanolamine, }, such as a neutralization object by acids (acetic acid etc.), such

as N,N-dimethylethanolamine, or the 4th class ghost by the 4th class-sized agents (dimethyl sulfate etc.), A nonionic compound [degree of polymerization is mentioned for], such as a polyethylene glycol beyond 5-20, or it, and polyethylene propylene glycol (60 % of the weight or more of contents of an oxyethylene unit), etc. This nonionic compound may be used together with the above-mentioned anionic compound or a cationic compound. An anionic compound and a cationic compound are desirable, and especially an anionic compound is [ among these ] desirable. When a hydrophilic radical is an anionic radical or a cationic radical, the amount of the hydrophilic radical in (A) ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PO}^-$ , or  $\text{N}^+$ ) is usually an amount which becomes 0.5 - 5 % of the weight preferably 0.3 to 10% of the weight, and the content of \*\* (a4) is an amount from which the amount of the hydrophilic radical in (A) (polyoxyethylene chain) usually becomes 1 - 15 % of the weight preferably 0.5 to 30% of the weight, when a hydrophilic radical is a nonionic radical.

[0012] As the above-mentioned reaction halt agent (a5), the aliphatic series monohydric alcohol (a methanol, ethanol, butanol, etc.) of carbon numbers 1-8 and monoamines [; alkanol (C2-C4) amines, for example, monoethanolamine, such as Monod or a dialkyl (C1-C8) amine, for example, diethylamine, a butylamine, dibutyl amine, and an octyl amine, monoisopropanolamine, diethanolamine, diisopropanolamine], etc. are mentioned, for example.

[0013] As a process of the aquosity dispersing element of self-emulsification mold polyurethane resin (A) for example, the organic solvent [ketones (an acetone --) which do not contain an active hydrogen radical in intramolecular ester (ethyl acetate --), such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone ether (dioxane --), such as butyl acetate and ethylcellosolve acetate hydrocarbons (n-hexane and n-heptane --), such as a tetrahydro furan chlorinated hydrocarbons (a dichloroethane --), such as a cyclohexane, a tetralin, toluene, and a xylene Under existence of], such as amides (dimethylformamide, dimethylacetamide, etc.), such as trichloroethane, a trichloroethylene, and perchloroethylene, and N-methyl pyrrolidone, or nonexistence the above (a1) and the low-molecular polyol of (a2) and (a3) -- and (a4) The range of the equivalent ratio (an isocyanate radical / active hydrogen radical) of an isocyanate radical and an active hydrogen content radical (except for a carboxyl group) of 1.01-3, and this better \*\* is usually 1.1-2. 20 degrees C - 150 degrees C are made to usually react at 60 degrees C - 110 degrees C preferably by the one-shot process or the multistage method for 2 to 10 hours. It considers as the urethane prepolymer whose isolation isocyanate (NCO) radical content is usually 0.5 - 6 % of the weight. Subsequently, when base [(a4) is an anionic compound and], an acid, or 4th class-sized agent [(a4) is a cationic compound, while hydrophilization (neutralization or class[ the / 4th ]-izing) of this prepolymer is carried out by] or it carries out hydrophilization usually, 10 degrees C - 60 degrees C -- desirable -- 20 degrees C - 40 degrees C -- it is -- water or the polyamine [aliphatic series polyamine (ethylenediamine --) of the above (a3) alicycle group polyamine (isophorone diamine --), such as a hexamethylenediamine and diethylenetriamine Aromatic series polyamine, such as 4 and 4'-diaminohexylmethane (4 and 4'-diamino diphenylmethane etc.), It mixes with the water solution which contains said reaction halt agent (a5) according to at least one sort of the chain expanding agents and need which are chosen from], such as aroma aliphatic series polyamine (xylylene diamine etc.), a hydrazine, or its derivative. An aquosity dispersing element and nothing, An expanding reaction is carried out until a NCO radical is lost, and the approach of distilling off an organic solvent as occasion demands can be illustrated. Moreover, after making the polyurethane resin which has a hydrophilic radical beforehand form, this may be distributed underwater.

[0014] In order to promote a reaction on the occasion of the above-mentioned reaction, the catalyst [amine catalysts (triethylamine, N-ethyl morpholine, triethylenediamine, etc.), tin system catalysts (a dibutyl tin JIRAURI rate, a dioctyl tin JIRAURI rate, tin octylate, etc.), titanium system catalysts (tetrabutyl titanate etc.), etc.] used by the need in the usual urethane reaction may be used. The amount of the catalyst used is usually 0.1 or less % of the weight to polyurethane resin.

[0015] In this invention, the aquosity dispersing element of self-emulsification mold acrylic resin (A1), and/or self-emulsification mold styrene / diene system resin (A2) can be used together as occasion demands with the aquosity dispersing element of \*\* (A). \*\* in the case of using together (A1) -- and/or (A2), an amount -- (A) -- and/or (A1) (A2), it is usually 30 or less % of the weight preferably 50 or less

% of the weight to sum total weight.

[0016] The polymer which makes a hydrophobic acrylic monomer the main constituent as the above-mentioned self-emulsification mold acrylic resin (A1) (\*\*) mentions, and it is \*\*\*\*. As this hydrophobic acrylic monomer, for example Alkyl (cyclo) (C1-C20) (meta) acrylate [ , for example, methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Dodecyl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, Cyclohexyl ], such as acrylate; Ring content (Meta) Acrylate [for example, benzyl (meta) acrylate] etc.; Polyalkylene (C3-C10) glycol (polymerization-degree 2-20 or more than it) monochrome (meta) acrylate [ , for example, polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, (Meta) A polytetramethylene ether glycol ], such as acrylate; Epoxy group content (Meta) Acrylate [glycidyl (meta) acrylate etc.; [ for example, ] cyano group content (meta) acrylate [for example, 2-cyano ethyl (meta) acrylate] etc.; Polyfunctional (meta) acrylate [ , for example, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, (Meta) ] and two or more sorts of such mixture, such as butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, hexamethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polypropylene-glycol (degrees of polymerization 2-20) di(meth)acrylate, and GURISERINTORI (meta) acrylate, are mentioned.

[0017] Other hydrophobic monomers can be used together as occasion demands with this hydrophobic acrylic monomer as the hydrophobic monomer of this and others -- for example, styrene (for example, styrene --) ; vinyl ester (for example, vinyl acetate --), such as alpha methyl styrene, vinyltoluene, and p-chloro styrene ; vinyl ether (for example, the methyl vinyl ether --), such as propionic-acid vinyl and octylic acid vinyl ; nitrile group content monomers, such as ethyl vinyl ether and isobutyl vinyl ether [for example, (meta), acrylonitrile] etc.; (meta) Acrylamide derivative [ , for example, N-butoxy methyl (meta) acrylamide, ] ; polyorganosiloxane (degrees-of-polymerization 2-50 or more than it) content monomer; (for example, METAKURO yloxy poly dimethylsiloxane etc.), such as N-butyl (meta) acrylamide, -- olefins (for example, ethylene --) ; diene system monomers (for example, a butadiene --), such as a propylene, an isobutylene, and 1-butene ; halogens content monomer (for example, a vinyl chloride --), such as an isoprene, a chloroprene, and a cyclopentadiene ; heterocycle content monomers, such as a vinylidene chloride and fluoridation vinylidene [for example, N-vinylcarbazole] etc.; polyfunctional monomer (for example, a divinylbenzene, divinyl phthalate, etc.) and two or more sorts of such mixture are mentioned. The weight rate of the hydrophobic above-mentioned acrylic monomer in the case of using together is usually 70 % of the weight or more preferably 50% of the weight or more based on the monomer whole quantity.

[0018] The approach of copolymerizing the radical polymerization nature monomer which has a hydrophilic radical (or hydrophilic-group plasticity radical) as the introductory approach of the hydrophilic-radical for giving self-emulsifiability with the monomer which consists of said acrylic monomer is mentioned. As a radical polymerization nature monomer which has this hydrophilic radical (or hydrophilic-group plasticity radical) For example, anionic monomer [ , for example, (meta), an acrylic acid, 3-sulfopropyl (meta) acrylate, A (meth)acryloyloxy polyoxyalkylene (C2-C4) sulfate, A styrene sulfonic acid, a maleic acid (anhydrous), a fumaric acid, an itaconic acid (anhydrous), A vinyl benzoic acid, a vinyl sulfonic acid, an allyl compound sulfonic acid, an alkyl (C2-C10) allyl compound sulfo succinic acid, etc., and these bases (alkali, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, --) Ammonia, diethylamine, triethylamine, diethanolamine, ], such as a neutralization salt by amines (part), such as triethanolamine; Cationic monomer [ , for example, N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-diethylamino propyl (meta) acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, p-amino styrene, a vinyl imidazole, 2-vinylpyridine, etc., and the neutralization object by these acids (a hydrochloric acid, a formic acid, an acetic acid, phosphoric acid, etc.) or the fourth class-ized agent (alkyl halide --) ], such as the fourth class ghost by the dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, etc.; A both-sexes monomer [amine imide system monomer, For example, ], such as 1, 1, and 1-trimethylamine (meta) acrylic imide, 1, and 1-dimethyl-1-ethylamine (meta) acrylic imide; Nonionic monomer [2-hydroxyethyl (meta) acrylate, ], such as 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol (polymerization-degree 2-20 or more than it) monochrome (meta) acrylate, acrylamide (meta), and N-

vinyl pyrrolidone, etc. is mentioned. A thing desirable [ among these ] is concomitant use of an anionic monomer, and a this and a nonionic monomer. The amount of the radical polymerization nature monomer used which has this hydrophilic radical (or hydrophilic-group plasticity radical) a hydrophilic radical -- an ionicity radical case -- an inner (A1) hydrophilic radical (COO- and SO3-) The content of PO- or N+ is an amount which usually turns into 0.5 to 5 weight preferably 0.3 to 10% of the weight. When a hydrophilic radical is a nonionic radical, the content of inner (A1) hydrophilic radicals (a polyoxyethylene chain, a hydroxyl group, CONH2, etc.) is an amount which usually becomes 1 - 15 % of the weight preferably 0.5 to 20% of the weight.

[0019] As a process of the aqueous dispersing element of self-emulsification mold acrylic resin (A1) For example, the radical polymerization nature monomer which has other hydrophobic monomers and said hydrophilic radicals (or hydrophilic-group plasticity radical) according to the acrylic monomer and need for the \*\* aforementioned hydrophobicity Under existence of a radical polymerization initiator, organic solvent [ , for example, said ketones, and ester ether, aromatic hydrocarbon, and alcohols (a methanol and ethanol --) It copolymerizes in], such as these two or more sorts of partially aromatic solvents, such as isopropanol. According to the acrylic monomer and need for the approach,\*\* aforementioned hydrophobicity of making a hydrophilic radical forming by neutralization or the 4th class-ization, adding water, and removing a solvent after emulsification as occasion demands, other monomers The approach (in this case, it is not necessary to necessarily use the monomer which has said hydrophilic radical) of carrying out an emulsion polymerization to intramolecular under existence of the emulsifier or the water-soluble polymer, and radical polymerization initiator which have a radical polymerization nature machine can be illustrated.

[0020] as the above-mentioned radical polymerization initiator -- for example, organic system polymerization initiator [peroxide (for example, benzoyl peroxide --) Lauryl peroxide, cumene hydro peroxide, t-butyl hydro peroxide, t-amyl hydro peroxide, t-butyl par benzoate, t-butyl peroxyacetate, etc., azo compounds -- [ -- for example, azobisisobutyronitril and azobisiso valeronitrile -- - azobis (2-amidinopropane) hydrochloride, and 2 and 2' 2, 2' azobis [ - ] [2-(2-imidazoline-2-IRU) propane] hydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-(5-methyl-2-imidazoline-2-IRU) propane] hydrochloride, 4 and 4 - azobis (4-SHIANOBA relic -- acid), and '2, 2' --]; inorganic system polymerization initiator [(sodium persulfate --), for example, persulfate, such as - azobis (2-methyl propione amide) ], such as percarbonate (fault sodium carbonate etc.), such as ammonium persulfate and potassium persulfate, and a hydrogen peroxide, etc. is mentioned. These are used combining one sort or two sorts or more. The amount of the polymerization initiator used is usually 0.01 - 5 % of the weight to the radical polymerization nature monomer whole quantity.

[0021] As an emulsifier (reactant emulsifier) which has the above-mentioned radical polymerization nature machine, the thing of following the (1) - (10) can be illustrated, for example.

(1) Anion system (meta) acrylic ester :CH2=C, such as what is shown by the degree type CO2 (R3) mSO3MCH2=C(R3) CO2CH2C(R4) (OCOR5) CH2SO3MCH2=C(R3) CO2CH2CH2OCOArCO2CH2CH2OSO3MCH2=C(R3) CO2(AO) pSO3M(2) anion system allyl compounds (CH2) :CH2=CHCH2OCOCH(s), such as what is shown by the degree type CH2CO2R5CH2=CHCH2OCH2CH(OH) CH2OCOCH(SO3M) CH2CO2R5(R6) (R7) Ar(CH2 CH=CH2) O(AO)qSO3M(3) anion system maleates (SO3M) a degree -- a type -- being shown -- having -- a thing -- etc. -- : -- R -- eight -- OCOCH=CHCO -- two -- CH -- two -- CH -- (-- OH --) -- CH -- two -- SO -- three -- MR -- nine -- O -- (-- AO --) -- qCOCH=CHCO -- two (CH2) -- rCH (R10) -- SO -- three -- MR -- nine -- (-- AO --) -- qOCOCH=CHCO -- two -- M -- (-- four --) -- an anion -- a system -- an itaconic acid -- ester -- a kind -- :CH2=C(CH2CO two R8) CO2(CH2) mSO3MCH2=C(CH2CO two R8) CO2CH2CH(s), such as what is shown by the degree type, -- (OH) CH2SO3M(5) non-ion system (meta) acrylic ester -- :CH2=C(R3) CO(AO) qOR8CH2=C(R3) CO(PO)q(EO) sOH, such as what is shown by the degree type, or CH2= -- C(R3) CO(EO)q(PO)sOH(6) non-ion system allyl compounds -- : (R6) (R7) Ar[ , such as what is shown by the degree type, ] (CH2 CH=CH2) O(AO)qH(7) non-ion system maleates ; , such as what is shown by the degree type, -- R6 (AO) -- qOCOCH=CHCO2(AO) sR7 (8) non-ion system itaconic-acid ester -- :CH2=, such as what is shown by the degree type, -- C



[CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(AO) qR<sub>6</sub>] CO<sub>2</sub>(AO) sR<sub>7</sub>(9) cation system (meta) acrylic ester -- The inside of the formula in :[CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH(OH) CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>) two R<sub>11</sub>] X[CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>) two R<sub>11</sub>] X above-mentioned (1) - (10), such as what is shown by (10) cation system allyl compounds, such as what is shown by the degree type, and the degree type, A hydrogen atom or a methyl group, and R<sub>5</sub> R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> The alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 7-21, R<sub>6</sub> The alkyl group, alkenyl radical, or aralkyl radical of carbon numbers 4-18, R<sub>7</sub> A hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 4-18, an alkenyl radical, or an aralkyl radical, R<sub>8</sub> The alkyl group, alkenyl radical, or aralkyl radical of carbon numbers 5-21, R<sub>9</sub> and R<sub>10</sub> The alkyl group, alkenyl radical, or aralkyl radical of carbon numbers 1-21, R<sub>11</sub> The alkyl group, alkenyl radical, or aralkyl radical of carbon numbers 4-21, An aromatic series ring or an aliphatic series ring, and AO Ar The oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, In PO, as for an oxypropylene radical and EO, alkali metal, ammonium ion or aminium ion, and X express an oxyethylene radical, M expresses a halogen atom, in the integer of 1-4, and p, the integer of 2-30, and q and s express the integer of 2-200, and r expresses [ m ] the integer of 0-3. These can use together one sort or two sorts or more. The amount of this reactant emulsifier used is usually 0.1 - 20 % of the weight to the sum total weight of this emulsifier and a monomer.

[0022] ~~As the water-soluble above-mentioned polymer,~~ for example Anionic water solubility polymer [, for example, (meta), an acrylic acid, An acrylic sulfonic acid, an acryloyl (meta) polyoxyalkylene sulfate, (Meta) A styrene sulfonic acid, a vinyl benzoic acid, a maleic acid (anhydrous), a fumaric acid, the base (a sodium hydroxide --) of the vinyl polymer which contains an itaconic acid, a vinyl sulfonic acid, an alkyl allyl compound sulfo succinic acid, etc. 50% of the weight or more Alkali, such as a potassium hydroxide, ammonia, diethylamine, triethylamine, ], such as a neutralization salt by amines (part), such as diethanolamine and triethanolamine; Cationic water solubility polymer [, for example, N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-diethylamino propyl (meta) acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, the acid (a hydrochloric acid --) of the vinyl polymer which contains p-amino styrene, a vinyl imidazole, 2-vinylpyridine, etc. 50% of the weight or more ], such as a cation ghost by the fourth class-ized agents (alkyl halide, a dimethyl sulfate, diethyl sulfate, etc.) (part), such as a formic acid, an acetic acid, and a phosphoric acid, etc. is mentioned. The amount of this water-soluble polymer used is usually 0.1 - 20 % of the weight to the sum total weight of a water-soluble polymer and a monomer.

[0023] A well-known chain transfer agent can be used as occasion demands in order to adjust the molecular weight set for the above-mentioned radical polymerization reaction (A1). As this chain transfer agent, mercaptans, a dipentene, carbon tetrachlorides, and two or more sorts of these concomitant use (dodecyl mercaptan etc.) are mentioned, for example. The amount of this chain transfer agent used is usually 5 or less % of the weight to the monomer whole quantity.

[0024] The polymer which makes styrene and a diene system monomer the main constituent as self-emulsification mold styrene / diene system resin (A2) (\*\*) is mentioned. What was illustrated to styrene, a diene system monomer, and \*\*\*\*\* is mentioned, and the combination of styrene and a butadiene is desirable. In \*\* (A2), one or more sorts chosen from the hydrophobic acrylic monomer illustrated as a configuration monomer of the above (A1) as occasion demands with this styrene and a diene system monomer and other hydrophobic monomers (except for styrene and a diene system monomer) may be used together. the weight rate of styrene and a diene system monomer in \*\* (A2) -- usually (20-80) -- : (80-20) -- it is : (30-70) (70-30) preferably, and the styrene in the monomer whole quantity and the content of the sum total of diene system mono-OMA are usually 70 % of the weight or more preferably 50% of the weight or more. As the introductory approach of the hydrophilic radical for giving self-emulsifiability to \*\* (A2), and the manufacture approach of an aquosity dispersing element, the same approach as the case of the above (A1) is used.

[0025] resin [(A) of an aquosity dispersing element and the need which consist of self-emulsification mold polyurethane resin (A) -- and/or (A1) (A2),] concentration is usually 5 - 50 % of the weight preferably one to 60% of the weight. The glass transition temperature of the resin which consists of \*\* (A) is usually -100 degrees C - 50 degrees C, and softening temperature is usually 40 degrees C - 250



degrees C. A glass transition point is called for by the differential scanning calorimetry of resin. Moreover, softening temperature is called for by the BIKATTO softening temperature measuring method of ASTM1525.

[0026] As a vinyl polymerization object (B) used by this invention, when that water solution or water suspension is heated to constant temperature, Sharp is reached at gelation and a thing with this reversible operation is desirable. There may be this vinyl polymerization object (B) in any of what has an anion plasticity radical, the thing which has a cation plasticity radical, or a nonionic thing. When the self-emulsification mold aqueosity resin dispersing element which consists of (A) is anionic and what has a cation plasticity radical as \*\* (B) is used, it becomes [ gel ] firmer at the time of gelation and is desirable, and it becomes [ gel ] firmer at the time of gelation and is desirable when it is cationicity, and what has an anion plasticity radical as (B) is used.

[0027] The polymer with which \*\* (B) consists of vinyl carboxylate (b) of the alkylene oxide addition product of an annular amine or a with a carbon numbers of five or more un-annular amine-(B1); The polymer which consists of N-alkyl, N-alkylene, or N-alkoxy methyl (meta) acrylamide (B-2), The polymer which consists of polyalkylene-glycol-monoalkyl-ether monochrome (meta) acrylate or polyalkylene-glycol mono-ARIRUETERUMONO (meta) acrylate (B3), The polymer which consists of polyethylene-glycol monoalkyl mono-vinyl ether (B4), The polymer which consists of the polymer (B5) and the polyalkylene-glycol-monoalkyl-ether monochrome (vinyl phenyl) ether which consist of polyalkylene glycol MONOFENIRUMONO vinyl ether (B6), Although chosen out of the group which consists of a vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer (B7) among these -- the water nature powder to an impregnation layer front face -- the effectiveness which controls the migration (maldistribution-izing) of self-emulsification mold polyurethane resin (A) in the living body at a high point What has a cation plasticity radical [(B-2) which copolymerized the polymer (B1) and the compound of a cation plasticity, (B3), (B4), (B5), and (B6)] is desirable, and, as for a polymer (B1), desirable at especially the point of giving more sharp temperature-sensitive gelation nature.

[0028] If it is the annular amine which has active hydrogen for alkylene oxide to add as an annular amine in the vinyl carboxylate (b) which constitutes a polymer (B1), there is especially no limit and it should just have amine nature nitrogen within and without the ring. An active hydrogen radical may originate in the amino group, and as long as they are radicals which alkylene oxide can add, such as a hydroxyl group and a carboxyl group, it may originate either.

[0029] what has a non-aromatic compound nature hetero cyclic amine [aziridine ring as such an annular amine, for example (an aziridine --) pyrrolidines (a pyrrolidine --), such as 2-methylaziridine and 2-ethyl aziridine 2-methyl pyrrolidine, 2-ethyl pyrrolidine, 2-pyrrolidone, a succinimide, piperidines (a piperidine --), such as 1 and 2-cyclohexane dicarboxyimide 2-methyl piperidine, 3, 5-dimethyl piperidine, 2-ethyl piperidine, 4-piperidino piperidine, a 2-methyl-4-pyrrolidino piperidine, piperazines (1-methyl piperazine --), such as ethyl pico RIKONETO morpholines (morpholine --), such as a 1-methyl-3-ethyl piperazine 2-methyl morpholine, 3, 5-dimethyl morpholine, thio morpholine, etc., Pyrroline (3-pyrroline, 2, 5-dimethyl-3-pyrroline, 2-phenyl-2-pyrroline, etc.) pyrazolines (pyrazoline etc.) and imidazole derivatives (2-methylimidazole --) 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-phenylimidazole, etc., pyrazoles (a pyrazole, pyrazole carboxylic acid, etc.) and pyridone (alpha-pyridone --) Epsilon caprolactam, such as gamma-pyridone, and pyridazinone, pilus DARIN, ], such as pyrid in; Aromatic series hetero cyclic amine [2-hydroxypyridine, 2-hydroxy - 3, 5-di-tertiary-butyl pyridine, 2-carboxyl pyridine, ], such as 4-pyridyl carbinol, a 2-hydroxy pyrimidine, a pyrrole, and 2-phenyl pyrrole; aromatic amine [an aniline, 3-methylaniline, N-methylaniline, N-isopropyl aniline], etc. is mentioned.

[0030] A non-aromatic compound nature hetero cyclic amine is desirable among these annular amines. Piperidines and morpholines are desirable especially and morpholines are the most desirable.

[0031] A five or more total carbon numbers [ in (b) ] un-annular amine If it is a five or more total carbon numbers [ which have active hydrogen for alkylene oxide to add ] un-annular amine, there will be especially no limit. for example, the 1st class amine (dimethyl propylamine --) of number of total carbon aliphatic series non-annular [ five or more ] 2-ethyl butylamine, pentylamine, 2, and 2-dimethyl butylamine, Hexylamine, cyclohexylamine, an octyl amine, 2-ethylhexylamine, An isodecyl amine, a

lauryl amine, etc.; A five or more total carbon numbers aliphatic series un-annular secondary amine [methylbutyl amine, A methyl isobutyl amine, a methyl tertiarybutyl amine, methyl pentylamine, Methyl hexylamine, a methyl (2-ethylhexyl) amine, a methyl octyl amine, A methyl nonyl amine, a methyl isodecyl amine, ethyl propylamine, Ethyl isopropylamine, an ethyl butylamine, an ethyl isobutyl amine, An ethyl tertiarybutyl amine, ethyl pentylamine, an ethylhexyl amine, An ethyl (2-ethylhexyl) amine, an ethyl octyl amine, a dipropyl amine, Diisopropylamine, a propyl butylamine, a propyl isobutyl amine, A propyl tertiary butylamine, propyl pentylamine, propyl hexylamine, A propyl (2-ethylhexyl) amine, a propyl octyl amine, An isopropyl butylamine, an isopropyl isobutyl amine, an isopropyl tertiary butylamine, Isopropyl pentylamine, isopropyl hexylamine, an isopropyl (2-ethylhexyl) amine, ], such as an isopropyl octyl amine, dibutyl amine, diisobutylamine, a di-tertiary-butyl amine, butyl pentylamine, dipentylamine, and dicyclohexylamine, etc. is mentioned.

[0032] The 1st class amine of aliphatic series non-annular with 5-8 total carbon is desirable among the above-mentioned un-annular amines.

[0033] As alkylene oxide, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, etc. are mentioned. Things desirable [ among these ] are ethylene oxide or propylene oxide, and these both combination.

[0034] The 1-50 mols of the numbers of addition mols of the alkylene oxide in this vinyl carboxylate (b) are usually 1-5 mols preferably.

[0035] \*\* (b) is obtained by making the alkylene oxide addition product and vinyl carboxylic acid of said annular amine or a five or more total carbon numbers un-annular amine react. The vinyl group and the carboxyl group do not need to link this vinyl carboxylic acid directly, for example, radical polymerization nature aromatic-carboxylic-acid [ , such as radical polymerization nature partial saturation aliphatic-carboxylic-acid; vinyl benzoic acids, such as an acrylic acid (meta) a crotonic acid (ISO), a maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid and a 2-carboxy-4-isopropenyl-3-pyrrolidine acetic acid, ]; and these ester plasticity derivatives (methyl ester, an acid anhydride, or acid halide) are mentioned.

[0036] An acrylic acid (meta), a maleic acid, vinyl benzoic acids, and these ester plasticity derivatives are desirable, and an acrylic acid (meta) and especially its ester plasticity derivative are [ among these ] desirable.

[0037] A polymer (B1) is that containing it 50% of the weight or more, using (b) as a configuration unit contains 70% of the weight or more desirable still more preferably, although the copolymer of (b) and other vinyl system monomers (c) is sufficient-also-as the polymer of vinyl carboxylate (b).

[0038] others -- vinyl -- a system -- a monomer -- (-- c --) -- \*\*\*\*\* -- a hydrophilic property (c-1) -- a thing -- [-- (-- b --) -- removing --] -- or (c-2) -- oleophilic -- a thing -- any -- \*\*\*\*\*

[0039] As \*\* (c-1), nonionic compound [hydroxyethyl (meta) acrylate, Diethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, (meth)acryloyloxy poly glycerol, vinyl alcohol, Allyl alcohol, acrylamide (meta), N-methyl (meta) acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide, an N-vinyl-2-pyrrolidone, A vinyl imidazole, N-methylol-epsilon caprolactam, N-methylol maleimide, N-vinyl succinimide, p-amino styrene, N-vinylcarbazole, ], such as 2-vinylpyridine and 2-cyano ethyl (meta) acrylate; The compound [(meta) acrylic acid of an anion plasticity, A maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, a vinyl sulfonic acid, an acrylic (meta) sulfonic acid, (Anhydrous) A styrene sulfonic acid, a vinyl benzoic acid, an alkyl allyl compound sulfo succinic acid, Acids and these salt], such as an acryloyl polyoxyalkylene sulfate; Compound [N of a cation plasticity, N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, (Meta) N and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-diethylamino propyl (meta) acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, compound [which has vinyl anilines and these acid chloride]; amine imide radicals -- 1, 1, and 1-trimethylamine (meta) acrylic imide -- ], such as 1 and 1-dimethyl-1-ethylamine (meta) acrylic imide, 1, and 1-dimethyl-1-(2'-phenyl-2'-hydroxyethyl) amine (meta) acrylic imide, 1 and 1, and 1-trimethylamine (meta) acrylic imide, is mentioned.

[0040] As \*\* (c-2), for example Moreover, methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, Acrylate (meta) derivatives, such as glycidyl (meta) acrylate and trimethoxysilylpropyl (meta) acrylate, N-alkyl (meta)

acrylamide derivatives, such as N and N-dibutyl (meta) acrylamide and N-cyclohexyl (meta) acrylamide, (Meta) Acrylonitrile, styrene, 1-methyl styrene, vinyl acetate, a butadiene, an isoprene, a vinyl chloride, vinyltrimetoxysilane, etc. are mentioned.

[0041] A polymer (B1) is obtained by JP,6-9848,A by the approach of a publication.

[0042] As a polymer (B-2), the polymer (\*\*) of N-alkyl, N-alkylene, or an N-alkoxy methyl (meta) acrylamide monomer and the copolymer of this monomer and other aforementioned vinyl monomers (c) are mentioned.

[0043] As an example of N-alkyl which constitutes a polymer (B-2), N-alkylene, or an N-alkoxy methyl (meta) acrylamide monomer N-ethyl (meta) acrylamide, N, and N-diethyl (meta) acrylamide, N and N-dimethyl (meta) acrylamide, N-n-propyl (meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) acrylamide, N-cyclopropyl (meta) acrylamide, N-(meta) acryloyl piperidine, N-(meta) acryloyl pyrrolidine, N-(meta) acryloyl hexahydro AZEN, acryloyl morpholine (meta), N-tetrahydrofurfuryl (meta) acrylamide, N-methoxy propyl (meta) acrylamide, N-ethoxy propyl (meta) acrylamide, N-isopropoxy propyl (meta) acrylamide, N-ethoxyethyl (meta) acrylamide, N-(2 and 2-dimethoxy ethyl)-N-methyl (meta) acrylamide, N-1-methyl-2-methoxy ethyl (meta) acrylamide, N-1-methoxymethyl propyl (meta) acrylamide, N-(1, 3-dioxolane-2-IRU)-N-methyl (meta) acrylamide, The N-8-acryloyl -1, 4-dioxo-8-aza-spiro [4, 5] Deccan, N-methoxy ethyl-N-n-propyl (meta) acrylamide, N-(ethoxyethyl) (meta) acrylamide, N-(propoxy methyl) (meta) acrylamide, N-(butoxy methyl) (meta) acrylamide, N-(pentyl oxymethyl) (meta) acrylamide, etc. are mentioned.

[0044] A polymer (B-2) is the polymer (\*\*) of said N-alkyl, N-alkylene, or an alkoxy alkyl (meta) acrylamide monomer, or a copolymer with said vinyl system monomer (c). \*\* (B-2) is obtained by JP,1-14276,A by the approach of a publication.

[0045] As a polymer (B3), the polymer (\*\*) of polyalkylene glycol monoalkyl or one or more sorts of monophenyl ether monochrome (meta) acrylate and a copolymer with a comonomer are mentioned. As a comonomer, the same thing as said vinyl system monomer (c) can be used. As polyalkylene glycol monoalkyl or monophenyl ether monochrome (meta) acrylate The acrylic ester (meta) [poly ethylene-glycol-monomethyl-ether monochrome (meta) acrylate of the ethylene oxide addition product of monohydric alcohol, Poly ethylene-glycol-monoethyl-ether monochrome (meta) acrylate, Polyethylene-glycol monopropyl ether monochrome (meta) acrylate, Poly ethylene-glycol-monobutyl-ether monochrome (meta) acrylate, Polyethylene-glycol mono-cyclohexyl ETERUMONO (meta) acrylate, Poly ethylene-glycol-monophenyl-ether monochrome ], such as acrylate; The propylene oxide / ethylene oxide random of monohydric alcohol, or the acrylic ester (meta) [(Pori) oxypropylene polyoxy ethylene-glycol-monomethyl-ether monochrome (meta) acrylate of a block addition product, (Meta) Oxypropylene polyoxyethylene (Pori) oxy-propylene-glycol-monomethyl-ether monochrome (meta) acrylate, (Pori) ], such as polyoxyethylene (Pori) oxypropylene polyoxy ethylene-glycol-monomethyl-ether monochrome (meta) acrylate, etc. is mentioned. The polymerization degree of the polyoxyalkylene in said polyalkylene glycol monoalkyl or monophenyl ether monochrome (meta) acrylate is usually 2-50.

[0046] This polymer (B3) is obtained by JP,6-23375,B by the approach of a publication.

[0047] As polyalkylene glycol MONOARUKIRUMONO vinyl ether which constitutes a polymer (B4) the vinyl ether (polyethylene-glycol monoethyl mono-vinyl ether --) obtained from the ethylene oxide addition product and vinyl chloride of monohydric alcohol Polyethylene-glycol monopropyl mono-vinyl ether, ;, such as polyethylene-glycol monobutyl mono-vinyl ether The vinyl ether [(Pori) oxypropylene polyoxy-ethylene-glycol monomethyl mono-vinyl ether obtained from the propylene oxide / ethylene oxide random or block addition product, and vinyl chloride of monohydric alcohol, (Pori)], such as oxyethylene (Pori) oxypropylene polyoxy-ethylene-glycol monomethyl mono-vinyl ether, is mentioned. As polyalkylene glycol MONOFENIRUMONO vinyl ether which constitutes a polymer (B5), the vinyl ether (polyethylene-glycol monophenyl mono-vinyl ether etc.) obtained from the ethylene oxide addition product and vinyl chloride of phenols is mentioned. The polymerization degree of the polyoxyalkylene in said polyalkylene glycol monoalkyl or monophenyl mono-vinyl ether is usually 2-50.

[0048] As a polymer (B4) or (B5), the polymer (\*\*) of one or more sorts of these mono-vinyl ether and

a copolymer with a comonomer are mentioned. As a comonomer, the same thing as said vinyl system monomer (c) can be used.

[0049] A polymer (B4) or (B5) is obtained by for example, journal OBU polymer science:PERT A:polymer chemistry, and 30-volume 2407 pages (1992) by the approach of a publication.

[0050] As the polyethylene-glycol monoalkyl monochrome (vinyl phenyl) ether which constitutes a polymer (B6) The thing [polyethylene-glycol monomethyl monochrome (vinyl phenyl) ether obtained from the 2-50 mol addition product of ethylene oxide and vinyl phenyl bromide of monohydric alcohol, The polyethylene-glycol monoethyl monochrome (vinyl phenyl) ether, The polyethylene-glycol monopropyl monochrome (vinyl phenyl) ether, ], such as the polyethylene-glycol monobutyl monochrome (vinyl phenyl) ether, the polyethylene-glycol mono-cyclohexyl monochrome (vinyl phenyl) ether, and the polyethylene-glycol monophenyl monochrome (vinyl phenyl) ether, is mentioned. As a polymer (B6), the polymer (\*\*) of one or more sorts of these monochrome (vinyl phenyl) ether and a copolymer with a comonomer are mentioned. As a comonomer, the same thing as said vinyl system monomer (c) can be used. This polymer (B6) is obtained by JP,6-23375,B by the approach of a publication, and the same approach.

[0051] As poval (vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer) which constitutes a polymer (B7), the partial saponification object of the homopolymer of vinyl acetate or the copolymer of vinyl acetate and a comonomer is mentioned. As a comonomer, the same thing as said vinyl system monomer (c) can be used. Whenever [ saponification / 45-90 mol% of ] is desirable. This polymer (B7) is obtained by JP,6-23375,B by the approach of a publication, and the same approach.

[0052] the weight average molecular weight of a vinyl polymerization object (B) -- usually -- 1,000-5,000,000 -- desirable -- 10,000-2,000,000 -- it is 100,000-1,000,000 especially preferably.

[0053] 15-100 degrees C (transition temperature) of temperature from which, as for a vinyl polymerization object (B), this hydrophilic property and hydrophobicity change although a hydrophilic property and hydrophobicity change reversibly bordering on fixed temperature are usually 40-80 degrees C preferably. In addition, transition temperature warms 1% water solution of (B) gradually, and is called for by measuring the temperature which the water solution begins to become cloudy or gel.

[0054] the water nature powder which consists of (A) in the aquosity pitch powder body composition object of this invention -- a pitch in the living body and the weight rate of (B) -- usually (20-99.99) -- : (0.01-80) -- desirable -- : (70-99.99) (0.01-30) -- it is : (80-99.5) (0.05-20) still more preferably. The ratio of (B) becomes insufficient [ less than 0.01 / the permeability of the porous sheet material obtained ], and if 80 is exceeded, reinforcement will fall.

[0055] The aquosity pitch powder body composition object of this invention is obtained by mixing what diluted with water the aquosity dispersing element, the vinyl polymerization object (B) independent, or \*\* (B) which consists of (A) as occasion demands with the usual mixed equipments (paddle type stirring aerofoil etc.) with temperature lower than the transition temperature of (B). Although the solid content concentration of this constituent can be set as arbitration, it is usually 5 - 50 % of the weight preferably two to 60% of the weight.

[0056] The aquosity pitch powder body composition object of this invention can be made to contain a cross linking agent, an auxiliary compounding agent, etc. in arbitration if needed. As this cross linking agent, the water-soluble or water-dispersion Pori epoxy compound, amino plast, the poly isocyanate compound, the poly aziridine compound, etc. are mentioned. Moreover, as this auxiliary compounding agent, coloring agents (a color, pigment, etc.), inorganic bulking agents (an impalpable powder silica, various clay, a kaolin, calcium carbonate, etc.), organic bulking agents (an impalpable powder cellulose, polyurethane powder, etc.), thickeners (polyacrylic acid etc.), stabilizers (an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, weathering stabilizer, etc.), defoaming agents (silicon system etc.), etc. are mentioned, for example.

[0057] As an approach of manufacturing a porous sheet material using the constituent of this invention this constituent -- or -- and the becoming combination liquid (2 - 50 % of the weight of solid content concentration, preferably 5 - 40 % of the weight) -- a fiber base (a nonwoven fabric --) it carries out homogeneity sinking in at textile fabrics, knitted fabric, a piloerection cloth, etc. in the amount of wet

impregnation of 1 - 1,000 g/m<sup>2</sup> (metsuke amount) -- making -- more than the transition temperature of (B), (A), and the need -- and/or (A1) (A2) -- from -- the approach of drying, while heating at the temperature below the heat softening temperature of the becoming resin can be illustrated.

[0058] In order to gel the constituent of this invention by heating more than the transition temperature of (B) in an instant, excluding an emulsifier substantially, while the resin emulsion particle had been fixed, it forms a coat. For this reason, the sheet material obtained from the constituent of this invention has many detailed holes accompanying evaporation of water, and forms the porous sheet material which is excellent in permeability. Furthermore, since it adheres to homogeneity according to the operation gelled with heating, without resin carrying out migration (maldistribution-izing) to an impregnation layer front face at the time of desiccation, the soft porous sheet material of aesthetic property is given. For this reason, the constituent of this invention can be used especially suitable for manufacture of the porous sheet material by the impregnation method. This porous sheet material is useful as the artificial leather used for various applications, such as shoes, footwear, a bag, garments, furniture, and an automobile sheet, or synthetic leather.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to this. In addition, below, the "section" shows the weight section and weight % is shown"%."

[0060] The example 1 (manufacture of self-emulsification mold polyurethane resin dispersion liquid) of manufacture

After it taught the poly caprolactone diol (molecular weight 2,000) 269.5 section, the 1,4-butanediol 3.8 section, the dimethylol-propionic-acid 20.9 section, the tolylene diisocyanate 86.9 section, and the acetone 381 section to the application-of-pressure curing units which attached the thermometer and the agitator and nitrogen gas permuted the system of reaction with them, it was made to react at 80 degrees C under churning for 7 hours, and the acetone solution of the NCO radical end urethane prepolymer of 1.83% of isolation isocyanate radical (NCO) contents was obtained. The obtained acetone solution was cooled at 30 degrees C, and the triethylamine 18.9 section was added. Next the water 600 section was added, the acetone was distilled off at 40-50 degrees C under reduced pressure, and 40% of solid content, and viscosity 150 mPa-s / 25-degree C polyurethane resin dispersion liquid (A-1) was obtained.

[0061] The example 2 (manufacture of self-emulsification mold polyurethane resin dispersion liquid) of manufacture

After it taught the polyoxy tetramethylene glycol (molecular weight 2,000) 269.5 section, the 1,4-butanediol 3.8 section, the dimethylol-propionic-acid 20.9 section, the tolylene diisocyanate 86.9 section, and the acetone 381 section to the application-of-pressure curing units which attached the thermometer and the agitator and nitrogen gas permuted the system of reaction with them, it reacted at 80 degrees C under churning for 7 hours, and the acetone solution of the NCO radical end urethane prepolymer of 1.83% of NCO contents was obtained. The obtained acetone solution was cooled at 30 degrees C, and the triethylamine 18.9 section was added. Next the water 600 section was added, the acetone was distilled off at 40-50 degrees C under reduced pressure, and 40% of solid content, and viscosity 180 mPa-s / 25-degree C polyurethane resin dispersion liquid (A-2) was obtained.

[0062] The example 1 (manufacture of emulsifier emulsification mold polyurethane resin dispersion liquid) of comparison manufacture

After it taught the polyoxy tetramethylene glycol (molecular weight 2,000) 287.6 section, the 1,4-butanediol 5.4 section, and the tolylene diisocyanate 67.3 section to the sealing reaction container which attached the thermometer and the agitator and nitrogen gas permuted the system of reaction with it, it reacted at 80 degrees C under churning for 5 hours, and the NCO radical end urethane prepolymer of 4.26% of NCO contents was obtained. After cooling this urethane prepolymer to 15 degree C of 100 \*\*\*\*\* to 500ml emulsification tub, the 20 mol addition product of nonyl phenol ethylene oxide was mixed to 11 section homogeneity, subsequently the water 167 section was added, and the polyurethane resin dispersion liquid for 40% of solid content, viscosity 54 mPa-s / 25-degree C comparison (A-3) were obtained.

[0063] The example 3 (manufacture of a vinyl polymerization object) of manufacture

The 2-morpholino ethyl meta-crate (ester of one mol addition product [ of a morpholine / of ethylene oxide ] and methacrylic acid) 100 section and the 2 and 2-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.1 section

were added to ampul, it sealed after freezing deaeration, the polymerization was carried out at 50 degrees C for 8 hours, and the vinyl polymerization object (B-1) was acquired. this (B-1) -- transition temperature was 38 degrees C.

[0064] The example 4 (manufacture of a vinyl polymerization object) of manufacture

The 2-(2-morpholino ethoxy) ethyl meta-crate (ester of two mol addition product [ of a morpholine / of ethylene oxide ] and methacrylic acid) 100 section and the 2 and 2-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.1 section were added to ampul, it sealed after freezing deaeration, the polymerization was carried out at 60 degrees C for 8 hours, and the vinyl polymerization object (B-2) was acquired. this (B-2) -- transition temperature was 50 degrees C.

[0065] The example 5 (manufacture of a vinyl polymerization object) of manufacture

The methacrylic ester 85 section of four mol addition product of 3 and 5-dimethyl morpholine ethylene oxide, the hydroxyethyl methacrylate 15 section, and the 2 and 2-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.1 section were added to ampul, it sealed after freezing deaeration, the polymerization was carried out at 50 degrees C for 8 hours, and the vinyl polymerization object (B-3) was acquired. The transition temperature of this vinyl polymerization object (B-3) was 80 degrees C.

[0066] The combination liquid shown in a table 1 using each vinyl polymerization object manufactured in each polyurethane resin dispersion liquid and the examples 3-5 of manufacture which were manufactured in examples 1-5 and the example 1 of a comparison, the examples 1 and 2 of 2 manufactures, and the example 1 of comparison manufacture was prepared, respectively.

[0067]

[A table 1]

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
水性樹脂	A-1	100部	100部	-	-	100部	-
分散液	A-2	-	-	100部	100部	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	100部
ビニル重	B-1	1.2部	-	-	1.2部	-	1.2部
合体	B-2	-	1.2部	-	-	-	-
	B-3	-	-	1.2部	-	-	-
水		173部	173部	173部	173部	167部	173部
組成物の固形分		15%	15%	15%	15%	15%	15%

[0068] Sank into the nonwoven fabric which consists of polyester fiber, \*\*\*\*(ed) each combination liquid with the nip roll so that it might become the metsuke amount of 500 g/m2, and heated it at 100 degrees C promptly, it was made to dry for 60 minutes, and the resin impregnation sheet was obtained. Resin metsuke amount, a sheet cross section (a resin impregnation condition, porosity), permeability, and flexibility were evaluated about the obtained sheet. A result is shown in a table 2.

[0069]

[A table 2]

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
樹脂目付量 (g/㎡)	72	73	71	75	73	72
樹脂含浸状態	均一	均一	均一	均一	不均一	均一
多孔性	微細孔	微細孔	微細孔	微細孔	無孔	一部 無孔化
通気性 (秒)	5	5	5	6	30	15
柔軟性	柔軟	柔軟	柔軟	柔軟	硬い	柔軟

Permeability: Use Gurley's Denso meter and it is JIS. According to the approach of P8117, 50ml air measured the time amount (second) required for passing.

---

[Translation done.]